Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1963.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

163000-63

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT CINQUANTE-SIXIÈME.

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER **1963**.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1963

ÉTAT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

AU 1er JANVIER 1963.

SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES

SECTION Ire. — *Géométrie.*

MM.
HADAMARD (*Jacques*-Salomon), G. C. ❋.
JULIA (*Gaston*-Maurice), G. O. ❋, ✠.
MONTEL (*Paul*-Antoine), G. O. ❋.
DENJOY (*Arnaud*), O. ❋.
GARNIER (Édouard-Louis-Marie-*René*), O. ❋.
FRÉCHET (René-*Maurice*), O. ❋.

SECTION II. — *Mécanique.*

VILLAT (*Henri*-René-Pierre), C. ❋.
CAQUOT (*Albert*-Irénée), G. C. ❋, ✠.
BEGHIN (*Henri*), C. ❋.
ROY (Paul-Mary-Ferdinand-*Maurice*), C. ❋.
LERAY (*Jean*), ❋.
....

SECTION III. — *Astronomie.*

MAURAIN (*Charles*), G. O. ❋.
FAYET (*Gaston*-Jules), O. ❋.
DANJON (*André*-Louis), C. ❋, ✠.
COUDER (*André*-Joseph-Alexandre), O. ❋.
COULOMB (*Jean*-Marie-François-Joseph), O. ❋.
LALLEMAND (*André*), O. ❋.

SECTION IV. — *Géographie et Navigation.*

BARRILLON (*Émile-Georges*), G. O. ❋.
POIVILLIERS (*Georges*-Jean), C. ❋, ✠.
TARDI (*Pierre*-Antoine-Ernest), C. ❋, ✠.
BRARD (*Roger*-Émile-Marie), C. ❋.
BOURCART (*Jacques*-Paul), O. ❋, ✠, ✠, ✠.
GOUGENHEIM (*André*), G. O. ❋.

Section V. — *Physique*.

MM.
RIBAUD (*Gustave*-Marcel), C. ❋, ✠.
LEPRINCE-RINGUET (*Louis*-Marie-Edmond), C. ❋.
PERRIN (*Francis*-Henri-Jean-Siegfried), C. ❋.
TRILLAT (*Jean-Jacques*-Marie-Joseph), O. ❋.
LECOMTE (*Jean*), O. ❋.
LAVAL (*Jean*-Baptiste), ❋, ✠.

SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES.

Section VI. — *Chimie*.

DELÉPINE (Stéphane-*Marcel*), C. ❋.
PASCAL (*Paul*-Victor-Henri), C. ❋.
DUFRAISSE (*Charles*-Robert), C. ❋.
CHAUDRON (*Georges*-Léon), C. ❋, ✠.
CHAMPETIER (*Georges*-Hippolyte), O. ❋.
....

Section VII. — *Géologie*.

GRANDJEAN (*François*-Alfred), O. ❋.
PRUVOST (*Pierre*-Eugène-Marie-Joseph), O. ❋.
PIVETEAU (Jacques-Honoré-*Jean*-Marie), ❋.
WYART (*Jean*-Léon), C. ❋.
ARAMBOURG (Louis-Joseph-*Camille*), O. ❋, ✠.
....

Section VIII. — *Botanique*.

SOUÈGES (Étienne-Charles-*René*), O. ❋.
HEIM (*Roger*-Jean), O. ❋, ✠.
COMBES (*Raoul*-Pierre-Émile), O. ❋.
HUMBERT (Jean-*Henri*), O. ❋, ✠.
PLANTEFOL (*Lucien*), O. ❋, ✠.
GAUTHERET (*Roger*-Jean), ❋, ✠.

Section IX. — *Zoologie*.

WINTREBERT (*Paul*-Marie-Joseph), ❋.
FAGE (Baptiste-*Louis*), C. ❋.

MM.
GRASSÉ (*Pierre*-Paul), O. ✻.
FAURÉ-FREMIET (*Emmanuel*), O. ✻.
....
....

SECTION X. — *Économie rurale.*

LEMOIGNE (*Maurice*-Auguste), C. ✻.
DUJARRIC DE LA RIVIÈRE (Auguste-*René*), C. ✻, ✠.
FABRE (*René*-Jean-Marie), C. ✻.
BRESSOU (*Clément*-Jean-Pierre-François-Emmanuel), O. ✻, ✠.
FONTAINE (*Maurice*-Alfred), ✻.
....

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie.*

BINET (*Léon*-René), G. C. ✻, ✠.
ALLAINES (*François*-Louis-Paul DE GAUDART D'), G. O. ✻, ✠.
DEBRÉ (*Robert*-Anselme), G. C. ✻, ✠, ✠.
TURPIN (*Raymond*-Alexandre), O. ✻, ✠, ✠.
BÉNARD (*Henri*-Auguste), C. ✻, ✠.
CORDIER (Jean-*Gaston*), O. ✻, ✠.

SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

BROGLIE (*Louis*-Victor-Pierre-Raymond, duc DE), G. C. ✻, pour les Sciences mathématiques et physiques.

COURRIER (Marie-Jules-Constant-*Robert*), C. ✻, ✠, pour les Sciences chimiques et naturelles.

ACADÉMICIENS LIBRES.

GUTTON (Antoine-Marie-*Camille*), C. ✻.
DUCLAUX (*Jacques*-Eugène), O. ✻, ✠.
RAMON (*Gaston*-Léon), G. C. ✻.
HACKSPILL (*Louis*-Jean-Henri), O. ✻, ✠.
TRÉFOUËL (*Jacques*-Gustave-Marie), C. ✻.
LACASSAGNE (*Antoine*-Marcellin-Bernard), C. ✻.

MM.

DASSAULT (Darius-*Paul*), ✠, G. C. ✱, ✠.
LÉPINE (*Pierre*-Raphaël), O. ✱.
MOUREU (*Henri*-Bertrand-Vincent), O. ✱.
. . . .

MEMBRES NON RÉSIDANTS.

CAMICHEL (*Charles*-Moïse), C. ✱, au Cap Dorat, par Lavaur (Tarn).
SERGENT (Étienne-Louis-Marie-*Edmond*), G. O. ✱, ✠, à Alger.
DUPOUY (*Gaston*-Léopold), C. ✱, à Toulouse.
GUYÉNOT (*Émile*-Louis-Charles), O. ✱, à Genève (Suisse).
NÉEL (*Louis*-Eugène-Félix), C. ✱, ✠, à Grenoble.
ESCANDE (*Léopold*-Charles-Marie-Jean-Baptiste), O. ✱, à Toulouse.
MALLEMANN (*René*-Jean-Gérard-Henri DE), ✱, à Ingrandes-sur-Loire (Maine-et-Loire).
VANDEL (*Albert*-Pôl-Marie), O. ✱, à Toulouse.
DELÉPINE (*Gaston*-Georges), ✱, à Lille.
MORET (*Léon*-Marie-Louis), C. ✱, ✠, à Grenoble.
MILLOUX (Paul-*Henri*), O. ✱, à Caudéran (Gironde).
. . . .

APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE.

DARRIEUS (*Georges*-Jean-Marie-Eugène), C. ✱, ✠, à Houilles (Seine-et-Oise).
PARODI (*Hippolyte*), C. ✱, ✠, à Paris.
PERRIN (*René*-Marie-Victor), C. ✱, à Paris.
LÉAUTÉ (*André*-Pierre-Marcel), C. ✱, ✠, à Paris.
VELLUZ (*Léon*-Antoine), ✱, à Paris.
. . . .

ASSOCIÉS ÉTRANGERS.

RUSSELL (Sir Edward *John*), à Woodstock, Oxon (Angleterre).
RAMAN (Sir *Chandrasekhara Venkata*), à Bangalore (Indes).
KARRER (*Paul*), O. ✱, à Zurich (Suisse).
SIEGBAHN (Karl *Manne* Georg), C. ✱, à Stockholm.
KÁRMÁN (*Théodore* DE), O. ✱, à Pasadena (Californie).
BRAGG (Sir William *Lawrence*), à Londres.
WAKSMAN (*Selman* Abraham), C. ✱, à New Brunswick (New Jersey).

MM.
BERNSTEIN (*Serge*), à Moscou.
HOUSSAY (*Bernardo* Alberto), C. ❋, à Buenos Aires.
HOLMES (*Arthur*), à Londres.
KEILIN (*David*), à Cambridge (Angleterre).
GÄUMANN (*Ernst*), à Zurich.
BLALOCK (*Alfred*), ❋, à Baltimore (Maryland).
COURNAND (*André*-Frédéric), O. ❋, ✠, à New York.
SIERPINSKI (*Waclaw*), C. ❋, à Varsovie.
OORT (*Jan Hendrik*), à Leiden (Pays-Bas).
CHAIN (*Ernst Boris*), C. ❋, à Rome.
....
....
....

CORRESPONDANTS.

SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES.

SECTION Ire. — *Géométrie* (10).

NÖRLUND (*Niels Erik*), C. ❋, à Copenhague.
VINOGRADOV (*Ivan* Matveevitch), à Moscou.
POLYA (*George*), à Palo Alto (Californie).
SIEGEL (*Carl* Ludwig), à Göttingen (Allemagne).
MORSE (Harold *Marston*), ❋, ✠, à Princeton (New Jersey).
LEFSCHETZ (*Salomon*), à Princeton (New Jersey).
LITTLEWOOD (*John* Edensor), à Cambridge (Angleterre).
ANTOINE (*Louis*-Auguste), G. O. ❋, à Rennes.
....
....

SECTION II. — *Mécanique* (10).

THIRY (*René*-Paul-Eugène), O. ❋, à Malakoff (Seine).
BOULIGAND (*Georges*-Louis), O. ❋, à Paris.
TIMOSHENKO (*Stephen*), à Palo Alto (Californie).
TAYLOR (Sir *Geoffrey Ingram*), à Cambridge (Angleterre).
COLONNETTI (*Gustavo*), O. ❋, à Rome.

MM.
KAMPÉ DE FÉRIET (Marie-*Joseph*), O. ❋, à Lille.
VAN DEN DUNGEN (*Frans* Henri Antoine), à Bruxelles.
DRYDEN (*Hugh* Latimer), à Washington.
MAZET (*Robert*-Jean-Sosthène), ❋, à Poitiers.
. . . .

SECTION III. — *Astronomie* (10).

BOSLER (*Jean*), O. ❋, à Marseille.
HERTZSPRUNG (*Ejnar*), à Tølløse (Danemark).
SHAPLEY (*Harlow*), à Peterborough (New Hampshire).
DAUVILLIER (*Alexandre*-Henri-Georges), ❋, à Bagnères (Hautes-Pyrénées).
LINDBLAD (*Bertil*), à Saltsjöbaden (Suède).
SWINGS (*Pol* Félix Ferdinand), à Esneux (Belgique).
STRUVE (*Otto*), à Berkeley (Californie).
AMBARTSUMIAN (*Victor* Amazaspovitch), à Burakan (Arménie).
DUFAY (*Jean*-Claude-Barthélemy), O. ❋, à Saint-Genis-Laval (Rhône).
. . . .

SECTION IV. — *Géographie et Navigation* (10).

VENING MEINESZ (*Felix Andries*), à Amersfoort (Pays-Bas).
POISSON (Victor-Marie-Augustin-*Charles*), O. ❋, ✠, à Tananarive (Madagascar).
KOCH (*Lauge*), O. ❋, à Copenhague.
ROUCH (*Jules*-Alfred-Pierre), O. ❋, ✠, à Monte-Carlo.
MONOD (André-*Théodore*), O. ❋, à Dakar.
HAVELOCK (Sir *Thomas Henry*), à Newcastle on Tyne (Angleterre).
LAMBERT (*Walter Davis*), à Canaan (Connecticut).
PÉLISSIER (*Léon*-Alexandre-Melchior), C. ❋, à Sanary-sur-Mer (Var).
COUTAGNE (*Aimé*), ❋, à Saint-Genis-Laval (Rhône).
. . . .

SECTION V. — *Physique* (10).

HULUBEI (*Horia*), O. ❋, à Bucarest.
FORTRAT (*René*-Lucien), O. ❋, à Grenoble.
BLACKETT (*Patrick* Maynard Stuart), à Londres.
ANDRADE (Edward Neville *da Costa*), ❋, à Londres.
FOËX (*Gabriel*-Gustave), ❋, ✠, à Strasbourg.
WEISSKOPF (*Victor* Frederick), à Cambridge (Massachusetts).
SKOBELTZYNE (*Dmitry* Vladimirovitch), à Moscou.

MM

ROUSSET (*Auguste*), ❋, à Bordeaux.
VAN VLECK (*John Hasbrouck*), à Cambridge (Massachusetts).
PÉREY (Mlle *Marguerite*), O. ❋, à Strasbourg.

SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES.

SECTION VI. — *Chimie* (10).

LOCQUIN (Émile-*René*), ❋, à Lyon.
ROBINSON (Sir *Robert*), C. ❋, à Londres.
BRINER (*Émile*), ❋, à Genève.
EULER-CHELPIN (*Hans* Karl August Simon VON), à Stockholm.
CORNUBERT (*Raymond*-Alexandre-Louis), O. ❋, à Laxou-Nancy.
MOUSSERON (*Max*-Jean), ❋, à Montpellier.
TIAN (*Albert*), O. ❋, à Marseille.
PRETTRE (*Marcel*-Jules), O. ❋, à Villeurbanne (Rhône).
VEIBEL (*Stig* Erik), à Copenhague.
....

SECTION VII. — *Géologie* (10).

FOURMARIER (*Paul* Frédéric Joseph), ❋, à Liège (Belgique).
PAULING (*Linus* Carl), à Pasadena (Californie).
BESAIRIE (*Henri*-Michel-Édouard), O. ❋, à Tananarive (Madagascar).
ROYER (*Louis*-Michel), O. ❋, à Marseille.
READ (*Herbert Harold*), à Londres.
PEYER (*Bernhard*), à Zurich.
COLLIGNON (*Maurice*-Jules-Marie), C. ❋, ✠, à Moirans (Isère).
STILLE (*Hans*), à Hanovre (Allemagne).
ROUBAULT (*Marcel*-Édouard), O. ❋, à Nancy.
....

SECTION VIII. — *Botanique* (10).

BOULY DE LESDAIN (*Maurice*-Léopold-Joseph), à Lille.
DANGEARD (*Pierre*-Jean-Louis), O. ❋, ✠, à Bordeaux.
EMBERGER (*Louis*-Marie), O. ❋, à Montpellier.
MELIN (Johannes Botvid *Elias*), à Upsal (Suède).
WENT (*Frits* Warmott), à Pasadena (Californie).
MARTENS (*Pierre* Édouard), à Louvain (Belgique).
FERNANDES (*Abilio*), à Coïmbra (Portugal).
TAYLOR (*William-Randolph*), à Ann Arbor (Michigan).

MM.
CORSIN (Pierre-Marie, dit *Paul*), ❋, ♕, à Lille.
FOURNIER (*Paul*-Victor), à Poinson-les-Grancey (Haute-Marne).

SECTION IX. — *Zoologie* (10).

BEAUCHAMP (Charles-Alfred-*Paul* MARAIS DE), ♕, à Paris.
POLICARD (*Albert*), C. ❋, ♕, à Paris.
HUXLEY (*Julian* Sorell), à Londres.
BEER (Sir *Gavin* Rylands DE), ❋, à Londres.
ANCONA (*Umberto* D'), ♕, à Padoue (Italie).
BRIEN (*Paul* Louis Philippe), à Bruxelles.
POISSON (*Raymond*-Alfred), O. ❋, à Rennes.
BOSCHMA (*Hilbrand*), à Leiden (Pays-Bas).
HEIM DE BALSAC (*Henri*-Frédéric-Jules-Victor), ❋, à Lille.
....

SECTION X. — *Économie rurale* (10).

WALLACE (*Thomas*), à Bristol (Angleterre).
PALLMANN (*Hans* Adolf), à Zurich (Suisse).
FLÜCKIGER (*Gottlieb*), à Berne (Suisse).
JORET (François-Louis-*Georges*-Jules), O. ❋, à Amiens.
MIÈGE (*Émile*), O. ❋, ♕, à Rabat (Maroc).
CURASSON (*Georges*-Maurice-Charles), O. ❋, à Poligny (Jura).
GAUSSEN (*Henri*-Marcel), O. ❋, à Toulouse.
LUNDEGÅRDH (*Henrik* Gunnar), à Penningby (Suède).
KÜHNHOLTZ-LORDAT (Marie-Ernest-Frédéric-*Georges*), O. ❋, ♕, à Montpellier.
....

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie* (10).

REMLINGER (*Paul*-Ambroise), C. ❋, à Tanger (Maroc).
ADRIAN (*Edgar Douglas*, Lord), ❋, à Cambridge (Angleterre).
HEYMANS (*Corneille* Jean François), à Gand (Belgique).
MOURIQUAND (*Georges*-Émile-Jean-Achille-Paul), O. ❋, à Saint-Rambert-L'Ile-Barbe (Rhône).
HERMANN (*Henri*-Xavier), C. ❋, ♕, à Lyon.
GIRAUD (Raoul-*Gaston*), C. ❋, ♕, à Montpellier.
SANTY (*Paul*-Eugène), C. ❋, à Lyon.
BREMER (*Frédéric*), à Bruxelles.
VERNEJOUL (*Robert* DE), C. ❋, ♕, à Marseille.
....

SECTION XII. — *Section des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie* (10).

MM.

WESTGREN (*Arne* Fredrik), à Stockholm.
BRONK (*Detlev* Wulf), à New York.
TIMMERMANS (*Jean* Émile Charles), à Boitsfort (Belgique).
TISELIUS (*Arne* Wilhelm Kaurin), C. ❋, à Uppsala (Suède).
CASSINIS (*Gino*), à Milan (Italie).
ZERNIKE (*Frits*), O. ❋, à Groningen (Pays-Bas).
HEDVALL (Johan *Arvid*), à Göteborg (Suède).
STAUDINGER (*Hermann*), à Freiburg im Breisgau (Allemagne).
DHAR (*Nil Ratan*), à Allahabad (Inde).
. . . .



COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 2 JANVIER 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY PUIS DE M. ROGER HEIM.

M. **Arnaud Denjoy**, Président, fait connaître à l'Académie l'état où se trouve l'impression des Recueils qu'elle publie et les changements survenus parmi les Membres, les Associés étrangers et les Correspondants pendant le cours de l'année 1962.

État de l'impression des Recueils de l'Académie au 1er janvier 1963.

Comptes rendus des séances de l'Académie. — Les tomes 252 et 253 (1er et 2e semestres de 1961) sont parus avec leurs Tables et ont été mis en distribution.

Les Tables du Tome 254 (1er semestre de 1962) sont imprimées.

Les Tables du Tome 255 (2e semestre de 1962) sont en préparation.

Les fascicules hebdomadaires de 1962 ont paru régulièrement.

Le volume des Tables générales pour la période 1941-1955 (*Auteurs*) est à l'impression.

Notices et discours. — Le tome 4 est en préparation.

Procès-verbaux des séances de l'Académie des Sciences, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835.

Un volume de Tables générales est à l'impression.

Annuaire de l'Académie. — L'Annuaire pour 1963 a paru; il est mis en distribution au cours de la présente séance.

Membres décédés depuis le 1er janvier 1962.

Section de Mécanique. — M. **Joseph Pérès**, le 12 février, à Neuilly, Seine.

Section de Chimie. — M. **Gabriel Bertrand**, le 20 juin, à Paris.

Section de Géologie. — M. **Charles Jacob**, le 13 août, à Paris.

Section de Zoologie. — M. **Christian Champy**, le 29 avril, à Paris;

— M. **Émile Roubaud**, le 30 septembre, à Paris.

Section d'Économie rurale. — M. **Philibert Guinier**, le 3 avril, à Paris.

Section de Médecine et Chirurgie. — M. **Paul Portier**, le 26 janvier, à Bourg-la-Reine, Seine;

— M. **Henri Mondor**, le 6 août, à Neuilly, Seine.

Académiciens libres. — M. **Armand de Gramont**, le 2 août, à Mortefontaine, Oise.

Membres non résidants. — M. **Pol Bouin**, le 5 février, à Vendresse, Ardennes.

Applications de la science à l'industrie. — M. **Albert Portevin**, le 12 avril, à Abano, près de Padoue, Italie.

Associés étrangers. — M. **Charles de la Vallée Poussin**, le 2 mars, à Bruxelles;

— M. **Niels Bohr**, le 18 novembre, à Copenhague.

Membres élus depuis le 1er janvier 1962.

Section de Géographie et Navigation. — M. **André Gougenheim**, le 22 janvier, en remplacement de M. **Donatien Cot**, décédé;

Section de Médecine et Chirurgie. — M. **Raymond Turpin**, le 12 mars, en remplacement de M. **Georges Guillain**, décédé;

— M. **Henri Bénard**, le 25 juin, en remplacement de M. **Paul Portier**, décédé;

— M. **Gaston Cordier**, le 26 novembre, en remplacement de M. **Henri Mondor**, décédé.

Associés étrangers. — M. **Jan Hendrik Oort**, le 2 juillet, en remplacement de Sir **Harold Spencer Jones**, décédé.

— M. **Ernst Boris Chain**, le 2 juillet, en remplacement de M. **Jules Bordet**, décédé.

Membres à remplacer.

Section de Mécanique. — M. **Joseph Pérès**, mort à Neuilly, Seine, le 12 février 1962.

Section de Chimie. — M. **Gabriel Bertrand**, mort à Paris, le 20 juin 1962.

Section de Géologie. — M. **Charles Jacob**, mort à Paris, le 13 août 1962.

Section de Zoologie. — M. **Christian Champy**, mort à Paris, le 29 avril 1962;

— M. **Émile Roubaud**, mort à Paris, le 30 septembre 1962.

Section d'Économie rurale. — M. **Philibert Guinier**, mort à Paris, le 3 avril 1962.

Académiciens libres. — M. **Armand de Gramont**, mort à Mortefontaine, Oise, le 2 août 1962.

Membres non résidants. — M. **Pol Bouin**, mort à Vendresse, Ardennes, le 5 février 1962.

Applications de la science à l'industrie. — M. **Albert Portevin**, mort à Abano, près de Padoue, Italie, le 12 avril 1962.

Associés étrangers. — M. **Franscesco Severi**, mort à Rome, le 8 décembre 1961;

— M. **Charles de la Vallée Poussin**, mort à Bruxelles, le 2 mars 1962;

— M. **Niels Bohr**, mort à Copenhague, le 18 novembre 1962.

Correspondants décédés depuis le 1er janvier 1962 (1).

Pour la Section de Mécanique. — M. **Dimitri Riabouchinsky**, le 22 août, à Paris.

Pour la Section de Géographie et Navigation. — M. **Henri Baulig**, le 8 août, à Ingwiller, Bas-Rhin.

Pour la Section de Chimie. — M. **Jean-Lucien Andrieux**, le 1er avril, à Paris.

Pour la Section d'Économie rurale. — M. **Erich Tschermak von Seysenegg**, le 11 octobre, à Vienne, Autriche.

---

(1) La mort de M. Israël Holmgren, Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie, survenue à Stockholm, le 20 septembre 1961, n'ayant été signalée à l'Académie que le 19 février 1962, n'a pas figuré sur l'état du 1er janvier 1962.

Correspondants élus depuis le 1er janvier 1962.

Pour la Section de Physique. — Mlle **Marguerite Pérey**, le 12 mars, à Strasbourg, en remplacement de M. **Émile Henriot**, décédé.

Correspondants à remplacer.

Pour la Section de Géométrie. — M. **Erhard Schmidt**, mort à Berlin-Steglitz, le 6 décembre 1959;

— M. **Waclaw Sierpinski**, élu Associé étranger, le 5 décembre 1960.

Pour la Section de Mécanique. — M. **Dimitri Riabouchinsky**, mort à Paris, le 22 août 1962.

Pour la Section d'Astronomie. — M. **Jan Hendrik Oort**, élu Associé étranger, le 2 juillet 1962.

Pour la Section de Géographie et Navigation. — M. **Henri Baulig**, mort à Ingwiller, Bas-Rhin, le 8 août 1962.

Pour la Section de Chimie. — M. **Jean-Lucien Andrieux**, mort à Paris, le 1er avril 1962.

Pour la Section de Géologie. — M. **André Duparque**, mort à Lille, le 11 juin 1960.

Pour la Section de Zoologie. — M. **Paul Ancel**, mort à Paris, le 27 janvier 1961.

Pour la Section d'Économie rurale. — M. **Erich Tschermak von Seysenegg**, mort à Vienne, Autriche, le 11 octobre 1962.

Pour la Section de Médecine et Chirurgie. — M. **Israël Holmgren**, mort à Stockholm, le 20 septembre 1961.

Pour les Sections des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie. — M. **Marcel Dehalu**, mort à Liège, Belgique, le 15 juin 1960.

M. ARNAUD DENJOY, Président sortant, s'exprime en ces termes :

MES CHERS CONFRÈRES,

La présidence dont votre bienveillance m'avait confié et m'a grandement facilité l'exercice, a franchi son terme. Elle aura présenté deux singularités.

La première, dont l'exemple, je l'espère, ne se renouvellera pas, est le nombre des morts dont j'ai eu à vous faire tristement l'annonce. Onze membres nationaux nous ont quittés, avec deux étrangers et cinq correspondants.

La seconde particularité fut mon action pour vous convier à introduire, dans notre organisation, des réformes facilitant notre contact étroit et permanent avec la science en évolution constante. Il n'est pas de nouvel élu, si l'âge n'a pas calmé les élans de son caractère et de ses pensées qui, arrivant parmi nous, ne se déclare frappé par quelque défaut de notre constitution et n'imagine promptement un changement plus ou moins radical de notre statut. Je n'aurais pas tenté de donner un corps à ces diverses aspirations si je n'avais pas été assuré de leur existence, tout en les ramenant au respect des règles communes à tout l'Institut.

En fait, l'Académie consultée manifesta, par une nette majorité, son intérêt pour une révision de ses structures. Cette même majorité souhaite certainement discuter au plus tôt le projet dont l'établissement avait été confié à une commission. En ce début d'année, après chaque séance publique non suivie d'une discussion de candidatures, il conviendrait de réserver par priorité nos Comités secrets au débat sur les conclusions excellement rapportées par M. Heim.

*
* *

Une autre question d'importance primordiale est le régime de nos *Comptes rendus*. Combien le sujet touche passionnément l'Académie, nos secrétaires perpétuels ont pu le constater récemment par le nombre et la vigueur des interventions qui se sont produites à l'occasion d'un projet d'aspect bien bénin, d'ailleurs favorable à l'amélioration de notre grand bulletin. Personnellement, je me suis avec persévérance soucié de cette publication qui, selon mes vœux, devrait appeler à elle la première annonce de toutes les découvertes scientifiques importantes. Qu'il me soit permis de le rappeler : il y a sept ou huit ans, j'attirai l'attention de mes confrères sur la regrettable limitation à deux pages et huit lignes des Notes présentées dans notre Correspondance. Cette règle conduisait à des refus intolérables infligés aux communications venues de savants étrangers jouissant d'une grande renommée. Je fus approuvé et l'on revint à la règle de jadis, savoir six pages aux membres, quatre aux correspondants et trois aux auteurs divers.

D'autre part, les tables semestrielles paraissaient avec un retard dépassant toujours deux années. Aussi, comme beaucoup d'entre nous s'en rendaient compte, M. Francis Perrin pouvait-il affirmer que les *Comptes rendus* étaient pratiquement inutilisables. La raison en était la suivante. Les tables sont divisées en deux parties, très inégales pour la durée de leur préparation. Dans l'une, les Notes d'un même auteur sont réunies sous le nom de celui-ci, venant à son rang alphabétique. La confection de cette table ne présentant aucune difficulté est prompte. C'est l'autre table, dite méthodique, dont la constitution prenait beaucoup de temps.

Son rôle, dont l'utilité est indiscutable, est de grouper les Notes relatives à un même sujet, assez précisément désigné pour que le nombre des communications ainsi rassemblées soit très limité, n'excède pas une dizaine. Nous dénommons « rubrique » l'expression indiquant la question traitée. Le problème posé par la confection de la table méthodique est uniquement le choix des rubriques. Nous, les membres de l'Académie, avions le tort de nous borner à coiffer chaque Note d'une appellation vague et inefficace : analyse mathématique, physique, chimie organique, etc. Nous laissions à notre dévoué secrétariat la tâche de trouver, pour chacune des 2 000 à 3 000 Notes à classer, une rubrique dont la découverte était laissée au seul jugement personnel de la secrétaire. Celle-ci assumait le travail accablant d'imaginer environ 1400 rubriques, se réduisant par références mutuelles à 800 (ces chiffres sont simplement indicatifs). Elles étaient ensuite toutes ensemble rangées dans la table par leur ordre alphabétique, toutes sciences mêlées.

Je proposai, et l'Académie voulut bien souscrire à cette idée, que chaque section dressât un tableau des rubriques devant classer les Communications présentées par ses membres. Si ces derniers respectaient cette discipline, la confection des tables méthodiques devait en être grandement accélérée. Les rubriques y seraient réunies par spécialités, et secondairement par familles de sujets. Les tableaux de rubriques furent faits, puis refaits. D'heureuses initiatives de confrères obtinrent qu'à chaque numéro fût adjointe sa propre table des matières, pour que les abonnés puissent découper dans celle-ci les titres des Notes les intéressant. Je pense que ces tables devraient dans le tome relié rester intégralement adhérentes à chaque numéro.

Le *Bulletin signalétique* publié pour le compte du C. N. R. S. par M. Wyart, ouvrage élogieusement apprécié dans le monde entier, a établi une liste de rubriques très précises, sous lesquelles sont mentionnées en particulier les Notes des *Comptes rendus*. Je ne vois pas pourquoi nous n'aurions pas nous-même adopté cette classification de M. Wyart. Les Tables générales devraient se construire progressivement et automatiquement au fur et à mesure de la production des numéros. Elles sortiraient avec le dernier terminant le tome. Si notre Secrétariat était insuffi-

samment outillé pour ce travail hâtif, pourquoi ne pas céder, avec les crédits correspondants, l'accomplissement de cette tâche aux services expérimentés de M. Wyart ?

Depuis bien des années le projet de partager les *Comptes rendus* en deux parties correspondant à nos deux Divisions était envisagé. Émile Picard y était obstinément opposé. Il y a quatre ou cinq ans, je crois, sur l'insistance de M. Francis Perrin, les abonnés furent invités à se prononcer. La majorité d'entre eux étant représentée par des bibliothécaires d'Universités, la perspective de doubler le travail de distribution et de rangement des volumes dressa ces fonctionnaires contre tout changement. Le *statu quo* l'emporta. Maintenant la Maison Gauthier-Villars constate la répugnance croissante des particuliers pour les abonnements à notre publication devenue démesurément volumineuse. Par contre, elle pense avec raison que des abonnements partiels, portant sur une subdivision spécialisée dans une science unique, seraient abondamment souscrits. Il s'agirait d'un partage de chaque numéro en une douzaine de sections. MM. Coulomb et Wyart émettront sur cette répartition des avis particulièrement autorisés.

Incidemment je placerai cette remarque. A ce jour, les correspondants, comme les membres, reçoivent gratuitement l'intégralité des *Comptes rendus*. Si nous accroissons, comme je le souhaite, le nombre de nos correspondants, on pourrait, ne fût-ce que pour des raisons financières, limiter, dans l'hypothèse de la multipartition de notre *Bulletin*, le nombre des spécialités dont les fascicules seraient servis aux nouveaux correspondants, et à leur choix.

Dans mon discours du 3 janvier dernier, j'ai demandé que nos *Comptes rendus*, offrent gratuitement des tirés à part aux auteurs des communications, en accord avec l'usage universel de tous les périodiques. Les démarches de nos secrétaires perpétuels paraissent nous avoir obtenu satisfaction prochaine.

La tenue, le niveau que nous devons exiger des communications à insérer dans une publication ayant l'importance mondiale de nos *Comptes rendus* doivent nous préoccuper et méritent la plus grande attention de l'Académie.

Les initiatives dues à de nombreux membres de l'Académie, et se manifestant dans nos Comités secrets chaque fois que vient un débat concernant les *Comptes rendus*, ces suggestions dont le plus souvent l'idée ne reçoit pas de suite et se perd sans laisser de trace, ces bonnes volontés offrant leur concours me paraissent commander la création d'une commission permanente des *Comptes rendus*. Cet organe, largement constitué, comprendrait, avec les secrétaires perpétuels et la présidence en exercice, tous ceux d'entre nous dont les interventions témoignent de leur intérêt pour notre grand hebdomadaire. Cette commission étudierait les propo-

sitions émises par ses membres et par d'autres confrères. Elle soumettrait ses rapports aux délibérations de l'Académie. Les problèmes posés par les *Comptes rendus* ne sont pas près de clore leur liste. Nous devons disposer d'une procédure permettant d'éviter à ces questions de rester en suspens durant des années.

* * *

Dans un ordre d'idées tout différent, l'Académie aura le souci d'obtenir du gouvernement que les sujets d'intérêt général où la science peut jouer un rôle décisif lui soient communiqués pour examen et avis. Cette requête, répondant au vœu de beaucoup d'entre vous, rencontrera d'autant plus de sympathie que nous aurons satisfait l'opinion scientifique par quelques amendements apportés à notre organisation et améliorant notre contact avec la science en formation quotidienne.

Vous me pardonnerez d'avoir esquissé devant vous un programme des travaux dont les présidences antérieures à la mienne et cette dernière lèguent l'héritage à l'Académie et à mes successeurs. Vous aurez pour guide dans la présente année un éminent administrateur ayant longuement fait ses preuves à la tête de l'un de nos plus grands établissements scientifiques. Il est temps que je m'efface devant lui et, en lui souhaitant que sa fonction lui donne beaucoup de raisons de se louer d'elle, je ne tarde pas davantage à lui céder cette place.

En prenant la présidence, M. **Roger Heim** s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

Ainsi, vous avez bien voulu ajouter un nouveau témoignage d'estime à celui que l'Académie me consentit il n'y a guère plus de seize ans, et il n'y a que seize ans car les morts, hélas! se hâtent de passer, et l'année qui s'achève à peine a creusé plus que toute autre d'irréparables, de douloureux vides parmi nous. A l'inestimable honneur de siéger en cette place, à la confiance que votre approbation a traduite, j'essaierai de répondre en m'efforçant de ne rien négliger des devoirs qu'impliquent les hautes fonctions dont vous m'avez chargé et dont je découvre mieux encore en ces minutes le sens et la valeur redoutables. Le premier parmi eux m'incombe en cet instant où je dois remercier notre éminent Président sortant, M. Arnaud Denjoy, pour l'attention incisive qu'il a manifestée depuis une année en dirigeant nos séances, et surtout pour l'effort qu'il a déployé dans le but d'apporter quelques perfectionnements à la structure même de notre Académie. Avec beaucoup d'intérêt, mais bien entendu avec cette prudence que pouvait autoriser le souci de ne rien bouleverser qui ne fût nécessaire en un édifice dont la souplesse est restée peut-être la qualité majeure, vous vous êtes penchés sur les propositions qui firent

l'objet d'un discours qui reste présent à tous nos souvenirs, intérêt parce que nous jugeons que l'évolution rapide des sciences et des techniques nous incite à examiner dans quelle mesure, comment et pourquoi nous pourrions prendre une part plus directe dans les responsabilités de l'organisation même des recherches nationales, prudence parce que beaucoup d'entre nous estiment sans doute qu'un édifice vieux de trois siècles, et dont le rayonnement dans le monde — je ne dis pas aussi affirmativement : chez nous — ne s'est pas démenti quoi qu'on en dise parfois, ne saurait sans quelques précautions subir des retouches qui, trop corrodantes, ou trop nombreuses, risqueraient de devenir des lézardes. En tout cas, nous devons remercier mon savant prédécesseur d'avoir matérialisé par des propositions concrètes, dont certaines, déjà discutées, pourront être adoptées au cours des mois qui viendront, le sentiment que beaucoup d'entre nous éprouvent à cet égard. J'insisterai peu en ce jour sur les modifications de cette nature parce qu'il les a clairement définies, et parce que je crois qu'il est d'autres données, également impérieuses peut-être, dont notre Académie pourrait s'inspirer. J'y reviendrai dans un instant.

Mais tout d'abord j'apporterai aux hommages rendus en termes fort sensibles par M. Denjoy il y a un an un acquiescement sans limite. Je traduirai en votre nom notre infinie reconnaissance, si rassurée, j'allais dire si volontairement aveugle, à Messieurs les Secrétaires perpétuels, gardiens de l'intangibilité de celles parmi nos règles qui doivent rester souveraines, et responsables de la haute tenue des *Comptes rendus*, cette œuvre continue, et continuellement présente, chaque semaine renouvelée et reconstruite en quelque sorte puisque tel est présentement le destin fugitif de la découverte au sein de l'activité scientifique, dépôt prodigieux de novations, petites et grandes, offertes à chaque journée de l'incessant progrès mais aussi à la consultation future et à l'histoire de notre siècle. Cependant, ma première réflexion se placera ici, rejoignant les termes de notre discussion du 26 novembre dernier : il est temps de fractionner en deux ou en plusieurs secteurs l'immense territoire des *Comptes rendus*; en résulteront : avantage économique et succès moral en raison d'une diffusion plus assurée, amélioration bibliographique, allègement tant attendu. Notre devoir ne serait-il pas aussi de l'amputer de certaines Notes qui auraient peut-être parfois leur place ailleurs, et l'augmentation du nombre de pages consenties nous impose cette compression. Je crois en tout cas que l'heure est venue de réaliser ce partage. D'autre part, ne conviendrait-il pas de renouer avec la publication des *Mémoires* de notre Académie, arrêtée durant la dernière guerre, et qui fit honneur à notre Compagnie. Le moment m'en paraîtrait propice, à la condition bien entendu que nous n'y fissions entrer que des études d'indiscutable qualité.

Dans les hautes fonctions que votre indulgence m'a attribuées, je serai secondé pendant une année par celui que vos adhésions ont appelé à me

succéder en 1964. En cette circonstance, le hasard et votre appui auront créé un précédent que vous me permettrez de souligner. Votre double désignation met en évidence la part que l'École Centrale prend dans notre Compagnie, en même temps qu'apparaît la diversité des sillons qui coulent parfois à partir d'une même source, loi générale à laquelle correspondent la pluralité de nos tempéraments et la diversité des actions qui nous marquent. Avec une satisfaction très particulière, un naturaliste accueille donc aujourd'hui un confrère géographe, un camarade ingénieur et un ami tout à la fois, M. Georges Poivilliers, mon ancien à Centrale, mon cadet en cette Maison, qui vient de quitter la direction de l'École à laquelle il a beaucoup donné, pour me rejoindre comme vice-président en un Bureau où je lui souhaite chaleureusement la bienvenue.

Je redirai la reconnaissance que nous devons à M[me] Pierre Gauja et à son mari, dont le dévouement à l'Institut de France mériterait qu'on y insistât de nouveau, à leurs successeurs, MM. Jean Baudot et Yves Barthelemy, qui mettent au service de notre Compagnie l'expérience qu'ils ont acquise dans l'administration de la France d'outre-mer, à M. Petiau, à M. Didier Bertrand dont la présence ici prolonge le souvenir du savant prestigieux que fut Gabriel Bertrand, à tous ceux qui appuient de leur labeur journalier, et depuis tant d'années, le fonctionnement irréprochable du Secrétariat administratif et du Secrétariat rédactionnel de notre Académie. Les pouvoirs publics, enfin, sur l'insistance en particulier de M. le Chancelier, semblent se pencher sur l'incohérente situation matérielle faite jusqu'ici au personnel de l'Institut. Il n'en serait que temps.

Pour ma part, je me contenterai aujourd'hui, avant de réexaminer avec vous dans les mois qui viendront certains problèmes posés — celui des Correspondants tout d'abord, celui de la résidence ensuite, peut-être celui qui s'appliquerait à une augmentation judicieuse, prudente, patiente, d'un petit nombre d'unités parmi les Membres libres —, d'essayer de mesurer le pouvoir de l'Académie en fonction de la somme des actions personnelles concertées, et, en cela même, du désir de notre Compagnie de développer son efficience.

Si je dois aller jusqu'au fond de ma pensée, je dirai que le suprême honneur que représente pour chacun son élection à l'Académie des Sciences ne doit pas enfermer seulement une consécration, mais aussi le moyen pour lui, pour nous, d'apporter utilement à notre Compagnie une part nouvelle dans ses objectifs et ses moyens d'intervention. Une telle attention mérite toujours d'être retenue parmi les raisons de nos votes. Car c'est d'abord de ce souci que dépendent l'avenir et la force de notre institution. Tout en nous souvenant qu'avec ses imperfections, mais sa souplesse, parfois son inefficacité, mais la continuité de sa présence et de son prestige, l'énorme somme de ses *Comptes rendus*, qui nés dans le brouhaha de cette enceinte vont diffuser aux quatre coins du monde l'essentiel des découvertes des maîtres et des jeunes savants français — et l'avenir en est riche —,

les prix désormais appréciables et fort appréciés qu'elle attribue, les velléités d'intervention qu'elle a le devoir de désirer de mieux en mieux percutantes à l'égard des pouvoirs et de l'opinion publics, elle vaut encore ce qu'ont valu et ce que valent l'œuvre, l'originalité et le renom de ceux qui lui ont appartenu. J'ai prononcé le mot de brouhaha. Après tous les présidents qui se sont succédés depuis Fontenelle, je n'en parlerai inutilement que pour dire qu'il s'agit peut-être d'un mal nécessaire traduisant la vitalité de l'Académie — à moins que ce ne soit surtout celle de ses membres —, de cette Académie qui est, dans le monde, la seule à livrer cette originalité d'un bourdonnement qui appartient en quelque sorte à ses fonctions, j'entends à sa physiologie. Mais cette particularité ne fait aux yeux de nos invités que masquer fâcheusement la réalité de nos soucis. Alors, décidons, Messieurs, non pas de renoncer à cette rumeur traditionnelle de séance publique, ce qui serait d'ailleurs impossible, pire : cruel, mais bien d'intensifier d'autre part nos réunions de commissions ou de comités secrets et de bien choisir les raisons qui peuvent les commander, d'en traduire aussi, ici même, en ces séances, les conclusions. Mais cela suffit-il ? Certes, notre Académie ne saurait être assimilée parce que tels ne sont ni sa nature ni son sens, à quelque vaste Académie étrangère dont les dépendances politiques choquent notre conception de la liberté, dont le rôle économique correspond à un tout autre concept, dont les buts dans le domaine de l'organisation des recherches, comme sa propre composition, rappellent ceux de notre Centre National de la Recherche Scientifique, institution exemplaire parce que, tout d'abord, libérée de toute tutelle bureaucratique et de toute pesée politique, et qui n'a pas besoin de modèle extérieur puisqu'elle sert aux autres en tant qu'exemple. Quant à la véritable Académie-sœur, la " Royal Society ", son recrutement s'inspire d'une autre élasticité mais d'une autre conception qui offre ses avantages et ses inconvénients. D'ailleurs le mot Académie ne vaut que par le contenu qu'il enferme. N'oublions pas que la nôtre est une province de l'Institut de France, et que celui-ci, tel qu'il est, avec ses imperfections peut-être, mais dans le souci majeur qui l'a créé, est construit à l'image d'un pays dont l'élite n'entend pas laisser saboter cet équilibre dont sont faites la pluralité des tendances, la richesse de la culture, la preuve des apports de la pensée comme de l'expérience, du raisonnement comme de l'observation, de la langue comme de la découverte, du style comme des chiffres, de la forme et de la clarté que les Grecs nous ont apprises comme du pouvoir d'édification que Rome nous a transmis, enfin non pas seulement la liberté d'opinion, mais surtout la faculté d'en acquérir et d'en garder une.

La difficulté de notre tâche, si celle-ci doit être constructive, est commandée par les circonstances qui nous imposent plus que jamais de tenir compte du rôle que nous conservons et que nous devons jouer, j'allais dire de notre nécessité, en face d'un avenir qui n'apparaît plus conforme, dans son absolue incertitude à ce qu'il a toujours été pour

nos ascendants et dans un présent qui n'est paradoxalement que désordre et autoritarisme, instabilité et violence, inquiétude et jouissance, bref contradictions, et finalement angoisse, et qui démontre à tous, et en premier lieu aux hommes de science, que cette profusion de découvertes que nos devanciers au siècle dernier ont déclenchée, dans laquelle la part de nos plus glorieux confrères a été cruciale — et c'est pourquoi ils étaient nôtres —, tout cela a abouti par les applications qu'on en a faites à peu qui puisse rassurer les hommes ou contribuer à faire leur bonheur; mais certes leur commodité, ce qui est autre. Car notre siècle, malgré l'amélioration des rendements, en dépit d'une meilleure conduite, d'une plus attentive protection de certains sols, malgré tous les progrès qui naissent d'une agronomie enrichie d'études rigoureuses, selon les résultats de la génétique et des découvertes de la biochimie, notre siècle est encore celui de la famine comme pareillement du gaspillage, ce gaspillage qui forme le programme de beaucoup d'États, anciens et nouveaux, riches mais pareillement et surtout sous-développés, le siècle de la science mais aussi de l'ignorance — j'entends de la prétention pulvérulente au savoir —, de la thérapeutique mais de l'assassinat qui n'a jamais autant régné, des cures mais de la pollution, autre invention de ces temps, qui ajoute ses effets délétères à toutes celles des actions humaines qui compromettent ou qui détruisent les équilibres du monde vivant, y compris le nôtre, et notre patrimoine naturel aussi vite que l'Homme construit ses édifices, sans aucun souci de sauvegarde ni scientifique, ni esthétique, ni sanitaire, ni morale, ni psychique.

Notre bonheur, à nous autres, il est fait indiscutablement, à tout jamais, des pierres que nous avons ajoutées, petites ou plus grandes, à la masse confuse de toutes celles qui édifiaient cette tour vertigineuse qui nous amène aujourd'hui vers les espaces intersidéraux, mais qui risquerait peut-être de s'effondrer si nous n'en consolidions les bases terrestres et humaines. Notre rôle appartient encore à ce souci. La volonté de l'Académie des Sciences doit ajouter son impulsion par nos propres travaux à ce qui s'insère ou devrait s'insérer parmi les préoccupations de l'Institut dont nous sommes l'une des classes, celle qui probablement conserve, selon le monde actuel, le plus sûr pouvoir d'efficacité à l'avant-garde du progrès constructif dont beaucoup parmi vous sont les initiateurs. Et cela doit nous faire réfléchir quand nous parlons d'adapter notre Académie aux directives nouvelles, mais non obligatoirement définitives, de l'organisation scientifique et technique d'une Nation moderne. Au-delà de la science, il y a l'Homme, et au-dessus règne l'Esprit.

Et cette trop longue tirade me ramène au propos.

J'entends dire parfois que le Centre National de la Recherche Scientifique a pris la place que l'Académie des Sciences n'a pas su conquérir, ou plutôt conserver parce que figée dans sa structure. Une telle affirmation me paraît être le reflet d'une confusion. L'Académie des Sciences telle qu'elle a été,

telle qu'elle subsiste, mieux, telle qu'elle peut être, appartient moins à une tradition dépassée qu'à l'exigence de notre originalité. Elle doit simplement tenir compte de certaines modifications d'équilibre, mais son sens est immuable parce qu'il correspond à l'imposition de notre propre nature nationale. Le Centre National de la Recherche Scientifique recrute, nourrit, reçoit et prépare, il est une organisation de travail, une mobilisation des conditions aptes à conduire vers celui-ci, une magistrale initiation collective; notre rôle est autre : présenter mais aussi discuter, désigner mais conseiller, conclure mais peut-être savoir mieux exiger. Les pouvoirs publics doivent l'apprendre et mieux nous montrer désormais qu'ils le savent. Nous n'avons pas à leur demander de nous dire comment. C'est à nous de savoir préciser ou réunir les raisons qui inciteront les gouvernements, non pas seulement à solliciter notre avis, mais éventuellement à le retenir, ce qu'ils ont omis de faire depuis 1945, contrairement à l'usage, d'ailleurs inscrit dans l'arrêté du 4 mars 1802, et qu'ils avaient régulièrement suivis depuis 150 ans.

Car nous avons aussi des suggestions à formuler, vis-à-vis du gouvernement comme de nous-mêmes.

Ce que nous demandons d'abord aux pouvoirs publics, c'est un budget qui nous rende maître de nos entreprises et de notre participation aux échanges nationaux et internationaux. Tel pourrait être notre premier objectif.

Ce que nous souhaitons, c'est qu'en liaison avec les autres classes de l'Institut et en accord avec les Relations Culturelles, nous apportions notre propre contribution, plus effective encore, dans le domaine national et international des sciences, à la défense de notre langue. Notre langue, fruit reçu, et son style, fruit donné, ce sont les acquisitions mûries lentement depuis dix siècles de la pensée d'une Nation qui s'est construite en la construisant, et qui l'a enrichie, comme d'autant de touches colorées, de bien des apports venus d'ailleurs. Aucune loi du nombre, aucune poussée statistique, aucune impulsion conquérante ne retirera de la vérité cette évidence que vouloir imposer, comme tendent à le dire certains extrémistes étrangers ou certains tenants d'organisations internationales, la langue anglaise comme seul langage scientifique officiel — j'entendais encore il y a peu d'années cette prétention formulée au cours d'un congrès à Rome — serait vouloir éteindre l'un des phares les plus puissants de la pensée humaine. Vouloir prescrire une langue, une seule, à l'exercice de tous les cerveaux des hommes de science, renoncer à croire aux injonctions d'une physiologie de leur pensée, c'est tout d'abord vouloir qu'ils s'expriment d'une façon autre que celle que leur impose leur propre mode de réflexion, lié à toute une machinerie de rouages innombrables et fragiles, que les siècles et les générations ont mise délicatement au point, c'est les empêcher de dire d'une certaine façon ce qu'ils ne peuvent pas dire autrement aussi bien, c'est croire que la science n'est faite que de la somme

des sigles, des chiffres, des définitions, et que les conclusions ne sont que des pesées comparatives entre deux colonnes. Restons très attentifs devant un danger qui, s'il s'estompe à l'heure présente, conserve des doctrinaires et des protagonistes — et ceux-là les plus dangereux — jusque dans les citadelles scientifiques de chez nous.

Mais j'en arrive à une thèse qui me paraît plus particulièrement digne d'être défendue et appliquée. La part cruciale que certains de nos confrères prennent, en raison soit des choix du gouvernement, ou au sein d'organismes scientifiques internationaux, soit de leur seule compétence, dans la direction d'activités ou d'entreprises dont certaines concernent la défense nationale (je pense à la force de frappe), ou la santé publique (je songe à la pollution), ou l'organisation même de l'enseignement (je fais allusion au problème angoissant de la réforme des études médicales), montre bien que l'Académie liée indirectement ou rigoureusement à de tels soucis majeurs, mériterait d'y être mieux associée, ou de s'en préoccuper plus attentivement en quelques occasions, exactement comme il en était en d'autres périodes fort glorieuses ou très mouvementées de notre Histoire. Je fais allusion à des domaines qui se placent à l'altitude de la Nation, relevant de l'équipement atomique, des recherches spatiales, de l'océanographie et des prospections sous-marines, de la sauvegarde des richesses naturelles de notre territoire, à des secteurs essentiels de l'activité française étroitement liés à des recherches dans lesquelles certains d'entre vous ont pris à un moment donné, ou conservent, une part dominante, ou encore qui ne méritent pas l'oubli dans lequel ils sont tombés. Et si notre rôle doit se rapprocher d'un organisme actuel, c'est bien à mon sens de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique ? D'autre part, autrefois, l'Académie des Sciences et le Muséum d'Histoire naturelle, en totale confiance avec la Marine, souvent ensemble, ont été à la base de toute les grandes explorations à travers les mers du monde; les missions astronomiques ont été pour la plupart confiées à des membres de notre Compagnie en tant que tels. Si les objectifs se sont modifiés, et plus encore les méthodes d'investigation, les domaines restent les mêmes et notre attention devrait être pareillement soucieuse de contribuer à les éclairer. Ici encore ce serait la tâche de commissions très limitées, établies en notre sein, avec d'éventuels concours extérieurs, autour de soucis nationaux qui touchent aux préoccupations et à la compétence directe de certains d'entre vous.

C'est là et par là que l'autorité de l'Académie pourrait mieux encore s'affirmer. J'ajouterai qu'il me semblerait désirable que l'Académie renouvelât la tradition de mettre d'importants problèmes scientifiques au concours doté de prix de valeur, ainsi qu'elle l'a fait si heureusement autrefois, et prolongeant ainsi le rôle qu'elle vient de jouer dans l'attribution des prix de la très importante fondation Cognacq-Jay.

Et j'en arrive à mon dernier propos.

Il s'applique à l'organisation de la recherche nationale, des prospections, et à la création d'institutions dans nos anciens territoires d'outre-mer, dans les possessions que nous conservons et dans les pays à la fois étrangers et amis qui attendent de nous l'efficacité d'un concours. Je crois que l'Académie n'a plus le droit de s'en désintéresser, je crois même qu'elle a le devoir de s'en préoccuper, et puisque tous les autres efforts pour construire une œuvre cohérente ont échoué en partie dans ces toutes dernières années et qu'aujourd'hui nous aboutissons à une situation très grave que certains, ici même, ont prévue, et dont ils ont parlé devant vous, c'est sans doute à notre Académie qu'incombe désormais la tâche de contribuer à la mettre sur pied, au-delà de cet hexagone hors des limites duquel nous serons toujours impatients de nous échapper, conformément à une mission dont les générations précédentes ne se sont jamais éloignées et qui a donné à notre pays son vrai visage, celui de l'universel. Certes, on me dira qu'il y a peu d'années, le bureau de l'Académie des Sciences avait fait sans résultat une démarche en haut lieu afin qu'on évitât un choix qui eût été — et qui a été — inspiré d'attaches politiques à la tête d'une organisation dont nous attendions beaucoup. Les conséquences d'une telle désignation ont été regrettables. Elles ont compromis ce qui avait été déjà atteint auparavant. Il ne m'est pas agréable de porter ici l'écho renouvelé de notre profond regret, et celui tout récent qui en réitère la raison. Alors que se préparait, il y a peu de mois, un texte nouveau qui eût donné à la France l'instrument d'une politique hardie, solide, et qui reposait sur un conseil limité de six membres, dont trois appartenaient à cette Académie où ils représentent également trois grands organismes scientifiques nationaux attachés étroitement à ce domaine dont dépend en partie la position scientifique de notre pays dans le monde, un simple jeu de soutien électoral, lié à un changement ministériel momentané, a fait échouer une remise en ordre qui trouvait déjà des appuis enthousiastes à l'étranger, puisqu'elle était adoptée aussitôt par la République du Mexique, et elle l'eût été par toutes les Républiques africaines et malgache, et par des pays asiatiques, si certaines intrigues, couvrant des intérêts personnels, n'avaient compromis nos positions culturelles en ces pays. Actuellement, la confusion est grande à ce propos et nos amis, partout, déplorent l'effacement de la France devant les prises de positions d'autres pays, ou encore de grands organismes internationaux tentaculaires. Je pose ici, devant l'Académie et devant l'opinion, la question et vous me direz bientôt si je dois la transmettre : le gouvernement a-t-il l'intention de laisser durer une situation aussi gravement préjudiciable à la renommée, à l'influence, à l'avenir immédiat de la science française dans le monde ?

Messieurs, j'en ai fini.

Chaque année, votre éphémère Président expose quelques idées, émet quelques suggestions. Le souvenir que nous en conservons montre que

l'Académie, courtoisement, selon les règles qui appartiennent à son esprit, semble momentanément s'y intéresser. Sans doute cette constatation qui nous est commune vous incitera-t-elle, mes chers Confrères, à mieux interpréter le sens de cette allocution. Lieux communs, sans doute, plutôt que réflexions constructives ou révolutionnaires. Mais peut-être jugerez-vous en fin de compte que la véritable puissance est faite de la stabilité à condition qu'elle soit dirigée par une sereine volonté d'aboutir. Pour le reste, ce ne sont pas les institutions, ni les régimes d'ailleurs, qui font les hommes, c'est l'inverse, pour le pire et pour le meilleur. Pour notre part, c'est donc à nous de continuer à bien choisir ceux qui choisiront à leur tour, et de mettre toute notre conviction à placer ici la valeur avant de succomber à la force de l'amitié ou de la sympathie ou à l'investissement de l'École. Et c'est peut-être sur cette seule certitude que se fera dans notre unanimité votre approbation.

DÉCÈS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Paris, le 24 décembre 1962 de M. **André Léveillé**, ancien Directeur du Palais de la Découverte.

NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur Niels Bohr, *Associé étranger* (*),
par M. **Francis Perrin**.

Ce n'est pas seulement par son œuvre scientifique personnelle, quelque remarquable qu'elle soit, que **Niels Bohr** a dominé l'épopée spirituelle de la découverte, en moins d'un demi-siècle, des lois quantiques fondamentales qui gouvernent le monde à l'échelle atomique et d'où se déduisent par suite les lois du monde à notre échelle de perception. C'est avant tout sa pensée philosophique renouvelant notre conception de la réalité objective, cette pensée qui le guidait dans ses découvertes en même temps qu'elle s'élaborait, qui a fait de lui le Maître incontesté des grands novateurs qui ont fondé et construit la mécanique quantique en bouleversant les principes et les concepts de base de la physique. Cette influence profonde du Maître sur ses disciples s'est développée dans les années suivant la première guerre mondiale dans le cadre de l'Institut de Physique théorique de Copenhague, qui apparaît renouveler vingt-trois siècles après, par son atmosphère d'intense vie spirituelle, par son influence sur l'évolution de la pensée scientifique de toute une époque, le miracle de l'Académie fondée et animée par Platon. C'est dans cet Institut de Copenhague, au cours d'interminables discussions analogues aux dialogues de l'Académie platonicienne, que s'est élaborée sous l'inspiration de Niels Bohr, la pensée d'Heisenberg, de Pauli, de Dirac et de bien d'autres disciples. C'est la

pensée de Niels Bohr qu'on sent s'épanouir, aussi bien dans la première formulation de la mécanique quantique par Heisenberg et dans son fameux principe d'incertitude, que dans les géniales spéculations de Dirac combinant la mécanique quantique et le principe de relativité et aboutissant à la prévision de l'électron positif et de la possibilité de création et d'annihilation de paires de particules et d'antiparticules.

L'influence profonde de Niels Bohr apparaît encore dans la création par Peierls, Landau et Pauli de l'électrodynamique quantique, puis dans celle de la théorie quantique des champs associés aux particules matérielles par Jordan et Wigner.

Couronnant cette œuvre de réflexion collective, une interprétation générale, dite de Copenhague, de la mécanique quantique, et par suite des fondements mêmes de toute la physique, est proposée en 1927. Cette interprétation, fondée sur la notion de complémentarité introduite et développée par Niels Bohr, reste encore, après 35 ans de controverse, la plus directement reliée à l'expérience, la plus féconde et la plus dénuée d'hypothèses invérifiables. Elle implique l'abandon de tout déterminisme rigoureux dans les phénomènes élémentaires, le déterminisme de la physique classique n'apparaissant plus que comme la conséquence statistique d'un probabilisme fondamental qui n'y conduit que pour les systèmes non finement organisés formés par un grand nombre de particules. Ceci suffit à montrer l'extraordinaire importance de la pensée philosophique de Niels Bohr.

* * *

Niels Bohr, mort à 77 ans le 18 novembre dernier, était né à Copenhague le 7 octobre 1885. Il était le fils de Christian Bohr, professeur de Physiologie à l'Université, et fit toutes ses études dans sa ville natale. Il les termina en s'orientant, sous la direction de Christiansen, vers la recherche en physique, bien qu'ayant quelque peu travaillé dans le laboratoire de son père. Il débuta dans la recherche en 1908 par une étude théorique et expérimentale sur la tension superficielle, puis, s'orientant définitivement vers la recherche théorique, il contribua au développement de la théorie électronique des métaux par un travail qui constitua sa thèse de Doctorat, soutenue en 1911.

Il se rendit alors en Angleterre où, après quelque temps passé à Cambridge au " Cavendish Laboratory " sous la direction de J. J. Thomson, il rejoignit à Manchester la brillante équipe animée par Ernest Rutherford qui venait de découvrir la structure nucléaire des atomes. Niels Bohr, avec sa profonde connaissance des fondements de la physique, comprit non seulement l'importance de cette découverte, mais aussi les difficultés majeures qu'elle soulevait, et tout d'abord l'impossibilité de concevoir selon les idées classiques comment un système d'électrons gravitant autour d'un noyau les retenant par l'attraction coulombienne pouvait former un

atome ayant une dimension déterminée. Il eut l'intuition que l'existence d'un état stable de dimension déterminée pour un tel système de particules essentiellement ponctuelles ne pouvait résulter que de l'existence de discontinuité dans les états dynamiques possibles, ces discontinuités pouvant être déterminées, comme celles découvertes par Planck pour l'énergie dans les phénomènes d'onde et de rayonnement, par le quantum d'action, mesuré par la fameuse constante de Planck. Le moment cinétique angulaire d'un système étant homogène à une action, donc à la constante de Planck, il tenta de déterminer les états possibles d'un système de corpuscules en quantifiant son moment angulaire. Il fut ainsi conduit dans le cas d'un seul électron tournant autour d'un noyau, modèle qui paraissait pouvoir correspondre à l'atome d'hydrogène, à prévoir l'existence d'une suite d'états stables dont il put calculer les énergies. Admettant alors que les émissions ou absorption de lumière se produisent lors d'un passage discontinu, d'un saut, d'un de ces états vers un autre, la fréquence de la lumière émise (ou absorbée) étant liée par la relation quantique de Planck à la différence entre les énergies de l'état initial et de l'état final, il put rendre compte quantitativement de tout le spectre atomique de l'hydrogène et ceci sans introduire aucune nouvelle constante. Cet éclatant succès, suivi de bien d'autres dans divers domaines de la spectroscopie, montra toute la valeur de l'intuition géniale de Niels Bohr, et c'est pour le développement de cette théorie publiée en 1913, théorie qui a ouvert la voie à toute notre connaissance et à toute notre compréhension des structures des atomes et des molécules, que Niels Bohr reçut le Prix Nobel de Physique en 1922.

Malgré les succès remarquables des hypothèses et des modèles qu'il avait proposés, Niels Bohr a senti dès le début leur imperfection et leur caractère provisoire. Il demandait qu'on n'y attache pas trop de valeur, et ses réflexions sur les modifications profondes qu'il sentait nécessaires de nos conceptions de l'espace, du temps et de la nature même des particules atomiques ont largement contribué à préparer la naissance de la mécanique ondulatoire et des théories quantiques cohérentes qui devaient être développées seulement une douzaine d'années après la publication de son mémoire fondamental. On doit particulièrement noter à ce point de vue le *principe de correspondance* qu'il énonça en 1916 et qui servit de guide pour découvrir certaines lois quantiques à partir des lois classiques valables à la limite pour les systèmes dans des états d'ordre quantique élevé.

Bien que la contribution essentielle de Niels Bohr au développement révolutionnaire et prodigieux de la physique quantique entre les deux guerres mondiales ait résulté avant tout de l'influence extraordinaire qu'il a eue sur toute une génération de physiciens, comme je l'ai évoqué au début de cet exposé, il faut au moins citer ses contributions personnelles importantes dans des domaines variés relatifs à la structure électronique des atomes ou à celle de leurs noyaux.

C'est ainsi qu'il fonda dès 1913 la théorie du ralentissement des particules chargées traversant la matière, théorie qui eut une grande importance pour l'interprétation de nombreuses expériences. C'est ainsi qu'il introduisit en 1936 la notion de *noyau composé* intermédiaire dans les réactions nucléaires, et qu'il put apporter l'explication des caractères généraux des interactions entre les neutrons et noyaux atomiques complexes. C'est ainsi enfin qu'il donna en 1939 les premiers modèles permettant de comprendre le mécanisme de la fission nucléaire et de prévoir notamment que les neutrons lents devaient provoquer la fission des atomes d'uranium 235 mais non celle des atomes d'uranium 238. Les idées ainsi introduites par Niels Bohr ont été à l'origine de très nombreux travaux; elles ont toutes la marque de l'originalité de pensée, de la perspicacité de Niels Bohr dans tous les domaines où il appliquait sa puissance de réflexion.

Avec Niels Bohr disparaît l'un des plus grands esprits de tous les temps, et celui qui avec Einstein domina le renouvellement de la pensée scientifique qui marque la première moitié du vingtième siècle.

Je tiens à terminer en soulignant que l'influence exceptionnelle de Niels Bohr sur tant de disciples n'a pas tenu seulement à la profondeur de sa pensée mais aussi à d'admirables qualités humaines qui lui valurent de nombreuses amitiés et l'affection déférente de tous ses disciples. Que Madame Niels Bohr trouve ici l'expression des condoléances émues et de la profonde sympathie de ces amis, de ces disciples et de toute notre Académie à laquelle il appartenait comme associé étranger depuis 1945.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

CORRESPONDANCE.

M. **André Astier** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux.

L'Académie reçoit les lettres de candidatures

— de M. **André Thomas**, à la place vacante, dans la Section d'Économie rurale, par la mort de M. *Philibert Guinier*;

— de M. **Georges Teissier**, à la place vacante, dans la Section de Zoologie, par la mort de M. *Christian Champy*.

A la demande d'un lecteur des Archives, le pli cacheté déposé par **Claude-Félix-Abel Niepce de Saint-Victor**, accepté en la séance du 31 août 1857 et enregistré sous le n° 1693, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la section de Géographie et Navigation.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Maurice Roy** s'exprime en ces termes (*) :

J'ai le plaisir de présenter à l'Académie la publication n° 109 de l'O.N.E.R.A. dans laquelle M. Robert Legendre traite des propriétés et applications des *fonctions abéliennes d'un groupe kleinéen*, en relation avec de nombreux problèmes théoriques tant de Dynamique des fluides que de Vibration de solides immergés.

Ce nouveau travail complète et termine une série de cinq publications du même auteur, échelonnées de 1954 à 1962, et illustrant les propriétés géométriques de fonctions analytiques transcendantes afin d'en expliquer et d'en guider et faciliter l'utilisation par les chercheurs adonnés à de tels problèmes de Mécanique théorique.

Au total, il s'agit donc d'une « Monographie » de diverses fonctions, qui est orientée vers l'emploi de celles-ci par des Ingénieurs et physiciens que leur formation mathématique, scolaire ou universitaire, ne peut pas, ni ne pourrait, instruire suffisamment en un tel domaine particulier.

L'esprit et le but de Monographies de cette sorte sont très différents de ceux d'un Ouvrage d'enseignement mathématique. Je ne doute pas que leur utilité s'impose de plus en plus avec le développement et la diversification des études actuelles et futures de Mécanique et de Physique théoriques.

Dans la préface que j'ai écrite pour cette publication nouvelle de M. Robert Legendre, j'ai insisté sur cette idée en soulignant les mérites personnels de l'Auteur dans l'édification d'un ouvrage scientifique aussi directement utile que fondamentalement opportun.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau de l'Académie l'*Annuaire pour l'an* 1963 publié par le Bureau des Longitudes.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie

— par M. **Albert Vandel**, le texte de sa Conférence, donnée au Palais de la Découverte de 27 janvier 1962 sous le titre : *Les activités du laboratoire souterrain du Centre national de la recherche scientifique*;

— par M. **Henri Gaussen**, le texte de sa Conférence, donnée le 16 décembre 1961 sous le titre : *Les cartes de la végétation à petite échelle*;

— par M. **Abilio Fernandes**, une collection de tirages à part de ses travaux, faits en collaboration avec Mme Rosette Fernandes;

— par M. **William Randolph Taylor**, une série de tirages à part de ses travaux de botanique.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Conférences données au Palais de la Découverte : 1° le 13 janvier 1962 par Charles Sadron : *La physicochimie macromoléculaire*; 2° le 6 mai 1961 par Georges Petit : *L'histoire de la biologie marine en France et la création des laboratoires maritimes*; 3° le 4 novembre 1961 par John E. Murdoch : « *Rationes mathematice* » : *Un aspect du rapport des mathématiques et de la philosophie au Moyen-Age*; 4° le 3 février 1962 par Harry Woolf : *Les astronomes francais, le passage de Vénus et la diffusion de la science au XVIIIe siècle*; 5° le 7 avril 1962 par Mirko Drazen Grmek : *L'introduction de l'expérience quantitative dans les sciences biologiques*; 6° le 4 février 1961 par Franck Bourdier : *L'art préhistorique et ses essais d'interprétation.*

2° Alfreds R. Jumikis. *Active and passive earth pressure coefficient tables.*

3° *Ciba foundation symposium Bilharziasis*, held in commemoration of Theodor Maximilian Bilharz.

4° Real academia de ciencias exactas, fisicas y naturales (Madrid). *En la era antibiotica.* Discurso leido en el acto de su reception por el Excmo. Sr. D. Florencio Bustinza Lachiondo y Contestacion del Excmo. Sr. D. Obdulio Fernandez Rodriguez el dia 12 de diciembre de 1962.

5° National Museum of Canada. *The human skeleton. A manual for archaeologists*, by J. E. Anderson.

6° *Catalogue of types and figured specimens of fossil plants in the geological survey of Canada collections*, by W. A. Bell.

7° Republica de Cuba. Ministerio de salud publica. *Informe preliminar de la campana de vacunacion antipoliomielitica por vua oral.*

8° Universidad de la Habana. *Boletin informativo de la escuela de quimica.* Vol. I, n° 1.

9° *Gazette des mathématiciens.* Bulletin de liaison de la Société mathématique de France. 1re année. n° 1.

COMMISSIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **Albert Caquot**, **Jean-Jacques Trillat**, pour la Division des sciences mathématiques et physiques; **Georges Chaudron**, **Georges Champetier**, pour la Division des sciences chimiques et naturelles, **Georges Darrieus**, **Hippolyte Parodi**, pour la section des applications de la science à l'industrie, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats à la place vacante dans la section des applications de la science à l'industrie par la mort de M. *Albert Portevin.*

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *A propos des lames déversantes.*

Note (*) de MM. **Léopold Escande** et **Jean Claria.**

1. On sait que la méthode graphique de Prasil permet, lorsqu'on connaît la ligne d'eau d'une lame déversant sur un seuil, de déterminer le réseau des trajectoires et des lignes équipotentielles, le débit, la répartition des vitesses, et celle des pressions dans la masse liquide et sur le parement du barrage.

Dans le cas où une étude expérimentale n'est pas possible pour déterminer le profil exact de la surface libre, on doit se donner un tracé probable de cette dernière comme point de départ de la construction graphique. Celle-ci n'aboutissant pas, en général, à une solution valable, il faut alors recommencer la construction à partir d'un nouveau tracé, et l'on opère ainsi, par retouches successives, jusqu'à l'obtention d'un résultat satisfaisant.

Dans ce travail, nous allons montrer comment certaines considérations permettent de restreindre les incertitudes existant, *a priori*, en ce qui concerne la forme de la surface libre et de limiter ainsi le nombre des tâtonnements.

2. La plupart des grands barrages déversoirs possèdent un parement aval qui devient rectiligne à partir d'une certaine distance en contre-bas du seuil (*fig.* 1). Dans cette zone, l'écoulement s'effectue par filets sensiblement rectilignes et parallèles, la répartition des pressions est pratiquement hydrostatique et, par suite, la vitesse dans une section Δ, normale au parement, peut être considérée comme constante et égale à la valeur qu'elle possède au point A de la surface libre.

Or, dans une étude antérieure [1], l'un de nous a montré, que sauf dans la zone étroite correspondant à la couche limite, les pertes de charge sont négligeables, de telle sorte que la vitesse en un point de la surface libre est égale à $v=\sqrt{2gH}$, H représentant la distance verticale entre le point considéré et la ligne de charge.

En appelant e l'épaisseur de la lame déversante dans la section Δ on déduit la valeur du débit unitaire

$$q=e\sqrt{2gH}. \tag{1}$$

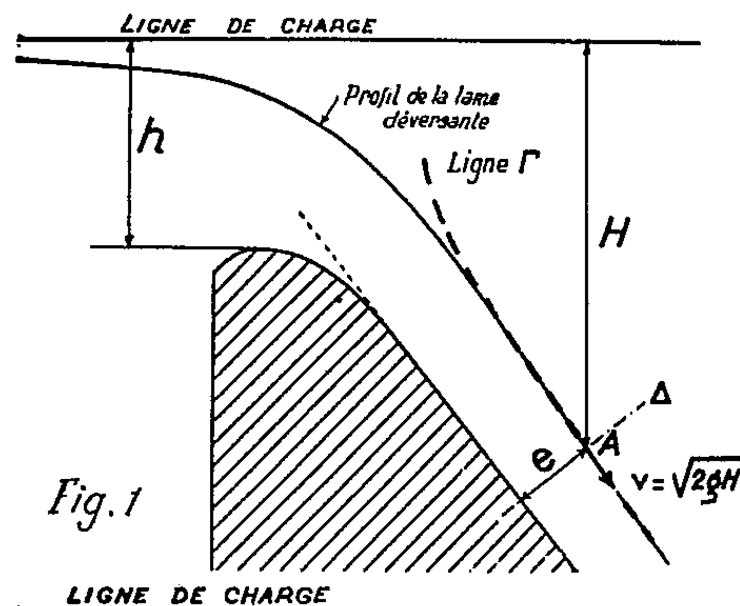
Celui-ci peut être également exprimé par la relation classique

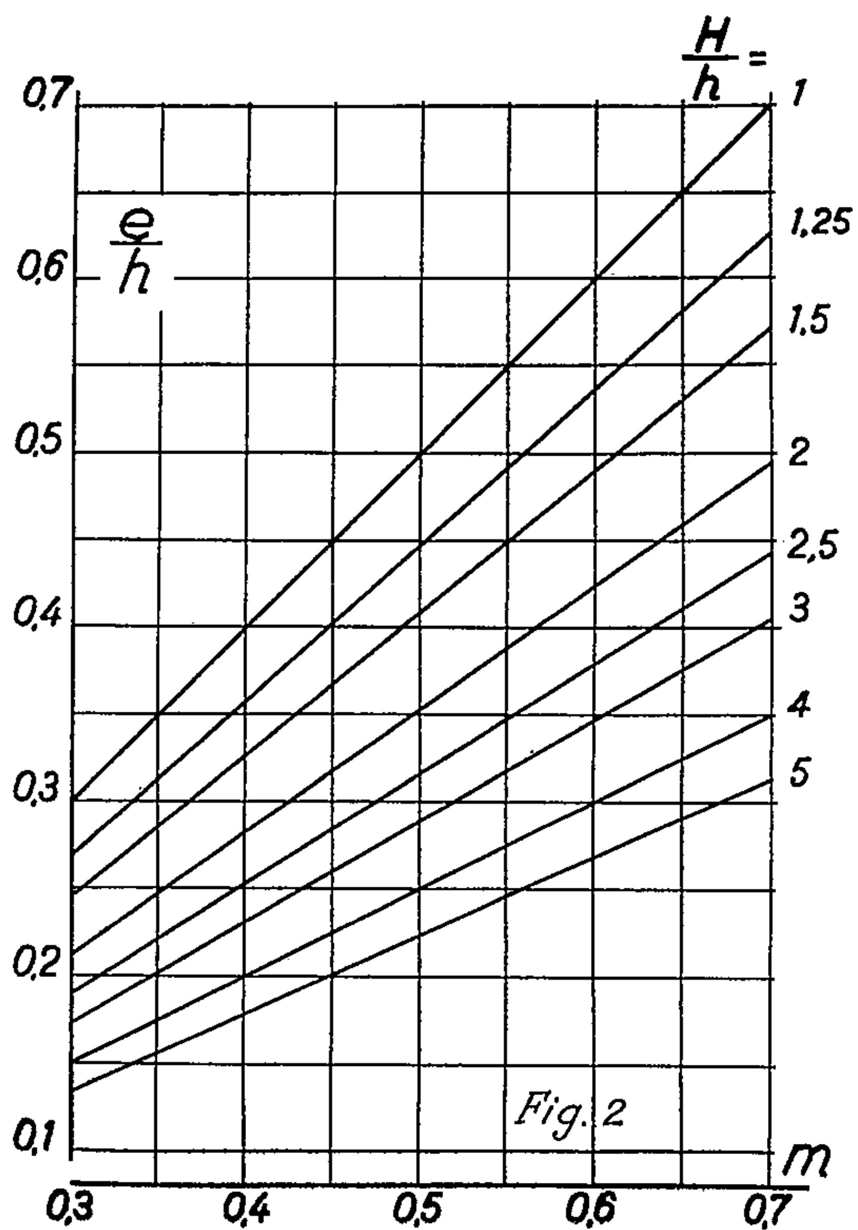
$$q=mh\sqrt{2gh}, \tag{2}$$

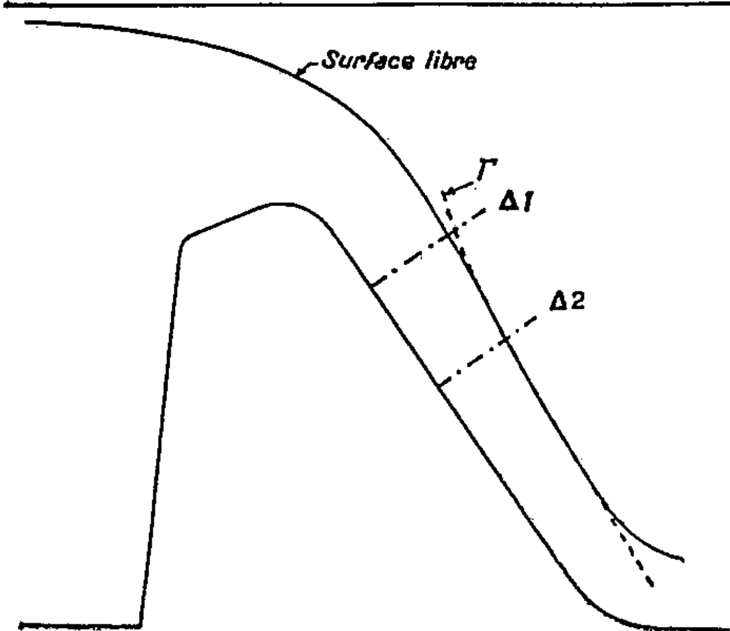
m désignant le coefficient de débit du déversoir et h la charge en amont comptée au-dessus du seuil.

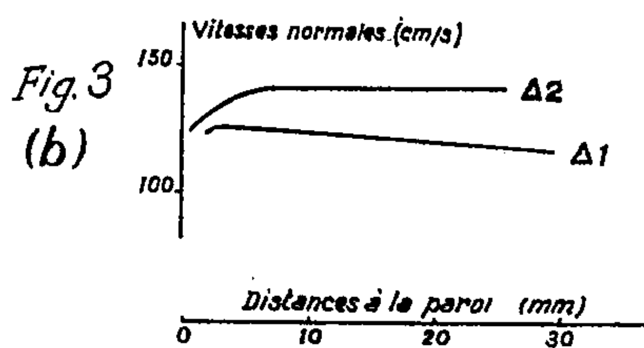
Des expressions (1) et (2) on tire la relation

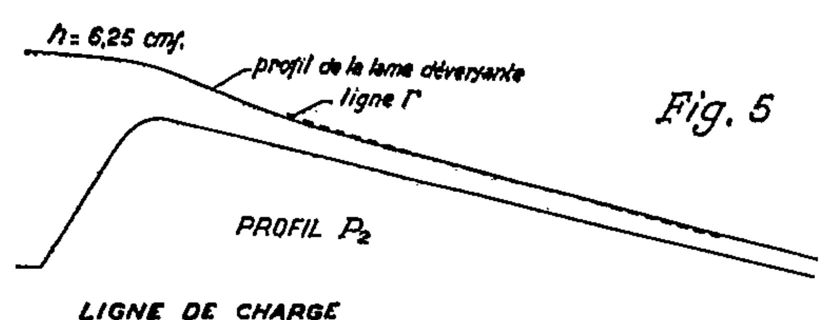
$$\frac{e}{h} = m\sqrt{\frac{h}{H}}. \tag{3}$$

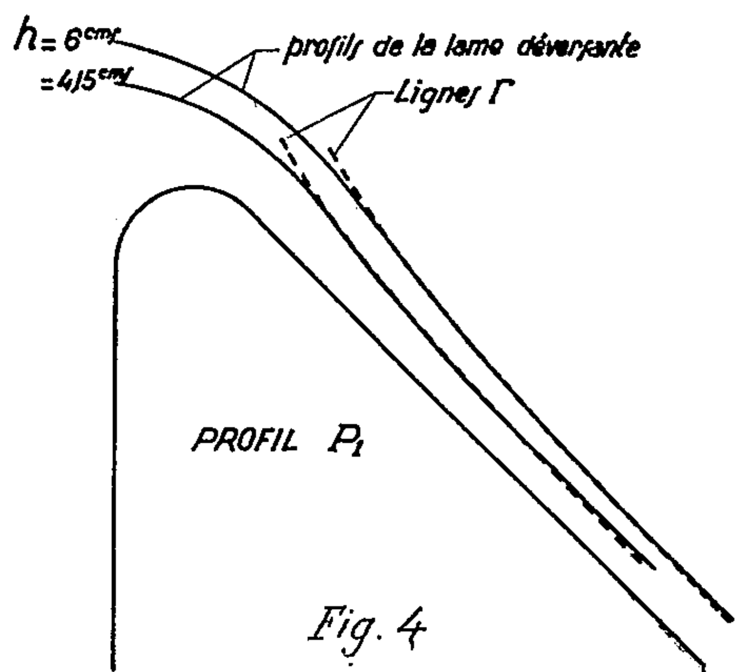


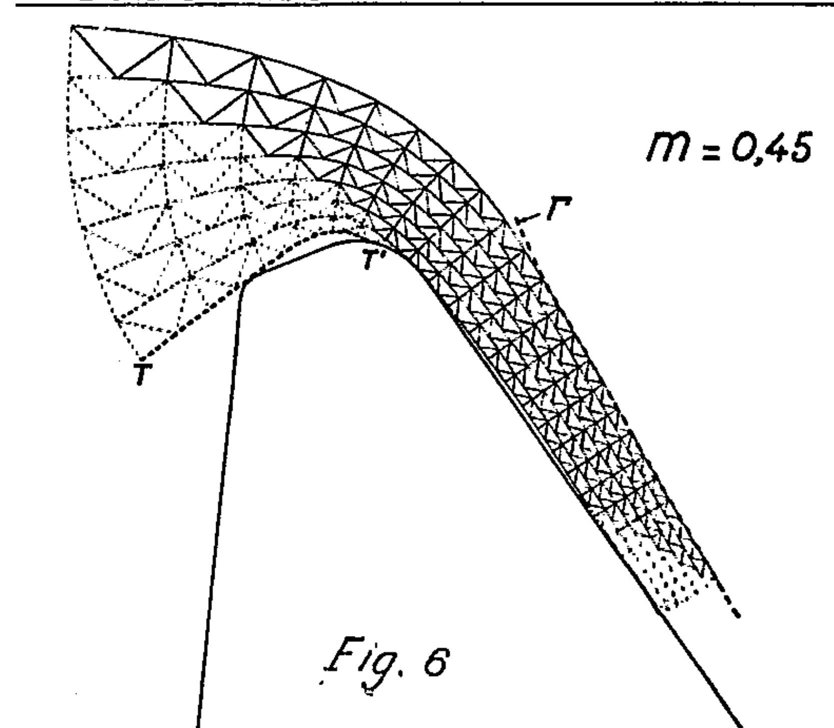






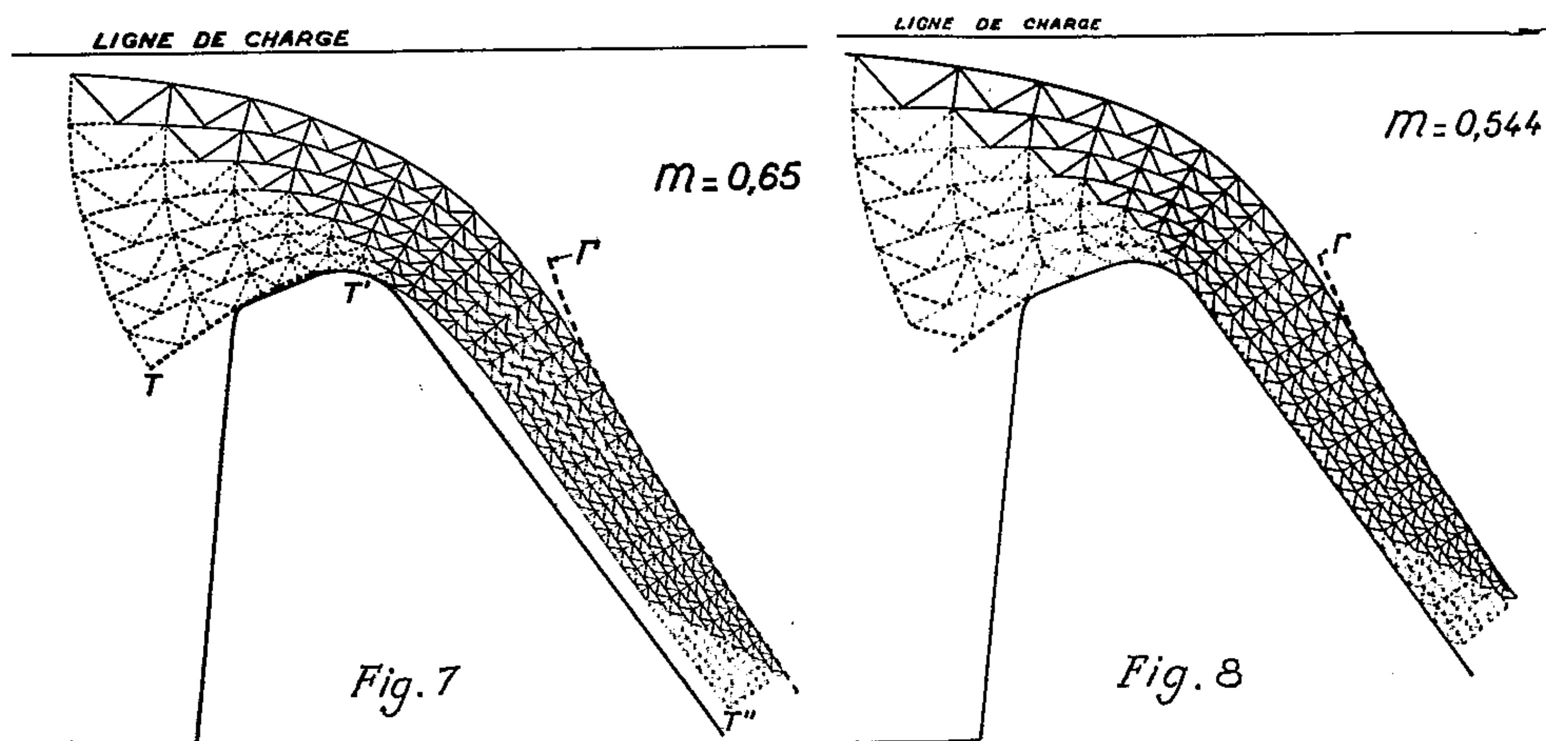






La charge h étant connue, on peut donc, pour une valeur donnée de m calculer l'épaisseur e en fonction de H et tracer la ligne Γ représentant le lieu des différents points A de la surface libre. La connaissance de cette ligne Γ et celle de la ligne de charge limitent beaucoup les incertitudes relatives au tracé de la ligne d'eau à partir de laquelle doit s'effectuer la construction graphique.

La valeur du coefficient de débit n'étant pas connue, *a priori*, il sera souvent nécessaire de tracer plusieurs courbes Γ correspondant à différentes valeurs de m. Pour faciliter ce travail, nous avons tracé un abaque représenté sur la figure 2, donnant e/h en fonction de m, pour différentes valeurs de H/h.



3. Nous avons effectué diverses vérifications expérimentales pour nous rendre compte du degré de concordance qui pouvait exister entre le tracé exact de la surface libre et la courbe Γ.

Pour cela, nous avons, tout d'abord utilisé les résultats d'une étude antérieure (¹) relative au barrage de Puechabon sur l'Hérault. La figure 3 *a* montre que la courbe Γ se confond avec la surface libre à partir de la section Δ_2 dans laquelle comme le montre la figure 3 *b* la répartition des vitesses normales est sensiblement constante, contrairement à ce qui se passe dans la section Δ_1 au droit de laquelle on observe une séparation entre la ligne d'eau et la courbe Γ.

Nous avons également effectué sur deux modèles de barrages déversoirs, de profils respectifs P_1 et P_2, des relevés de surface libre, accompagnés de mesures des débits permettant de déterminer m.

La figure 4 correspond au profil P_1 avec deux valeurs de h égales à 4,15 et 6 cm. La figure 5 est relative au profil P_2. On voit que dans chaque cas il existe une très bonne concordance entre le relevé expérimental et la courbe Γ.

Enfin, nous avons repris le problème de Puechabon en supposant que nous ne connaissions pas la valeur de m.

En premier lieu, nous avons adopté pour ce coefficient la valeur $m = 0,45$. La construction graphique, obtenue figure 6, indique que cette valeur est trop faible, la ligne de courant TT′ pénétrant en T′ dans le profil du barrage.

Au contraire, pour $m = 0,65$ nous obtenons la construction de la figure 7 montrant que la valeur retenue est trop forte, la dernière ligne de courant TT′T″ décollant nettement du parement aval de l'ouvrage.

Enfin, en prenant $m = 0,544$ correspondant à la valeur réelle, le résultat fourni par la construction graphique est satisfaisant comme le montre la figure 8.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) L. ESCANDE, *Thèse de Doctorat ès sciences* (*Rev. gén. Électr.*, nos 5, 6, 7 et 8, août 1929).

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Découverte de restes néanderthaliens dans la grotte de l'Hortus (Valflaunès, Hérault).* Note (*) de MM. **Jean Piveteau, Henry de Lumley** et Mme **Marie-Antoinette de Lumley.**

La grotte de l'Hortus s'ouvre, en Languedoc méditerranéen, à 20 km environ au Nord de Montpellier, au pied d'un abrupt rocheux d'une centaine de mètres et à 270 m au-dessus d'une vallée au fond de laquelle coule un petit ruisseau, le Terrieu.

Une galerie de 12 m de long sur 3 m de large constitue la première salle de la grotte. Celle-ci est séparée de la grande dalle rocheuse de l'entrée par un fossé perpendiculaire à l'axe de la grotte de 14 m de long sur 2 m de large. Si le remplissage de la première salle s'est révélé jusqu'ici peu important (moins de 1 m d'épaisseur), il n'en est pas de même pour le fossé où des fouilles, entreprises depuis le mois de juillet 1960, nous ont permis de descendre jusqu'à 6 m sans en atteindre le fond.

Le remplissage paléolithique, situé sous 1 m de terres noires contenant des poteries, est essentiellement constitué par des cailloutis cryoclastiques à matrice sableuse jaune de plus de 5 m d'épaisseur. Les blocs, détachés du plafond sous l'action du gel, sont assez volumineux et témoignent d'un froid relativement intense. Ces cailloutis rappellent ceux de la fin du Wurmien II de Provence : Bau de l'Aubesier, Baume des Peyrards, Bau des Blancs. Deux sols à croûte calcaire superficielle (caliche) ont pu être mis en évidence. Le plus récent est situé au sommet du remplissage paléolithique (couches 8 et 9), le plus ancien vers le milieu des cailloutis cryoclastiques (couches 17 et 18). Ces sols attestent la présence de deux phases climatiques arides à la fin du Moustérien déjà signalées à la Baume des Peyrards (Vaucluse). La plus ancienne se situe au milieu du Wurmien II, la plus récente peut être datée du début de l'Interstadiaire Wurmien II-Wurmien III.

L'industrie paraît assez homogène de la base vers le haut du remplissage. Il s'agit d'un Moustérien à denticulés de débitage levallois (IL = 28,8 en moyenne). Les outils denticulés sont nombreux et souvent de bonne facture. Dans les groupes caractéristiques, le groupe IV domine largement (32 et 48 en essentiel). L'absence de bifaces et l'extrême rareté des couteaux à dos (un seul dans la couche 12) interdit toute possibilité de rapprochement avec le Moustérien de tradition acheuléenne. De même, l'absence de retouches écailleuses scalariformes typiques (les indices *quina* stricts sont nuls) écarte cette industrie du groupe des Moustériens de type charentien. Par sa relative abondance de racloirs (IR ess. = 13,8 à 22,1), elle pourrait être rapprochée de celles de La Chaise (intérieur, point E), de Chadourne (couches A et A-B), du Pech de l'Azé II *b* (couche 4 *b*), de l'Abri Romani (couches 4 à 13), de l'Abri Mochi (couches 30 à 48), de Jabrud II (couche 9),

Comme à La Chaise, à l'Abri Mochi et à Jabrud, les éclats denticulés ne sont pas toujours bien caractérisés, obtenus très souvent par retouches minces et abruptes minces, signalons dans cette industrie une très grande abondance d'éclats, très souvent petits, à retouches irrégulières et ébréchures (retouches minces, minces denticulées, abruptes minces, abruptes minces denticulées) dont le pourcentage peut varier selon les niveaux de 27 à 84 %. Ces pièces, dont le nombre semble se modifier proportionnellement à l'intensité de l'habitat, pourraient être dues, en grande partie, au piétinement.

La faune [1], relativement bien conservée, est abondante. Les restes d'animaux les plus nombreux sont ceux de Bouquetin, viennent ensuite ceux de Cheval et d'Ours des cavernes. Plus rares sont les ossements de Cerf, de Chevreuil, de Renne, de Bœuf primitif, de Loup, de Renard, de Lynx, de Panthère et de Rhinocéros. Les Rongeurs sont essentiellement représentés par un Lapin de grande taille (*Oryctolagus cuniculus cuniculus*) et par *Apodemus sylvaticus*, *Elyonis quercinus*, *Microtus agrestis*, *Microtus nivalis*, et les Insectivores par la Taupe et le Hérisson. Les ossements de Chéiroptères sont en général très abondants (*Rhinolophus ferrum Equinum*, *Rhinolophus euryale*, *Myotis myotis*, *Myotis oxygnathus*, *Plecotus auritus*, *Eptesicus serotinus*, *Pipistrellus pipistrellus*); ils deviennent rares au niveau des sols à croûte calcaire (climat aride). Dans son ensemble cette faune paraît correspondre à un climat un peu plus rigoureux que l'actuel. Nos recherches dans le Midi méditerranéen français ont déjà montré une nette dominance des Bouquetins et des Chevaux pendant le Wurmien II.

Les ossements humains sont abondants, fragmentés et dispersés; ils paraissent intimement mêlés aux déchets culinaires. Nous en avons découvert dans toutes les couches. Le plus souvent des débris isolés, appartenant à des individus différents, sont trouvés côte à côte. Ainsi nous avons mis au jour dans la couche 14 (zone K 10), à proximité les unes des autres, la partie antérieure d'une mâchoire d'enfant (*Pl.*), deux dents d'adulte et deux dents très usées ayant appartenu à un vieillard. De même, dans la couche 13 (zone K 10) nous avons remarqué deux fragments de fémur gauche correspondant à deux individus différents. Tous ces ossements ne paraissent pas provenir de sépultures remaniées ou dispersées. Leurs proportions relatives sont semblables, d'après les premières fouilles, à celles des animaux. Comme pour ces derniers, les dents sont de très loin les plus abondantes; viennent ensuite les phalanges, puis quelques fragments d'os longs : extrémités distales de fémur, d'humérus. Ceux-ci sont très fragmentés et présentent une cassure en biseau comme pour beaucoup d'ossements d'animaux dont on a voulu extirper la moelle. Rappelons qu'à Puymoyen, en Charente, et à Krapina, en Yougoslavie, diverses constatations ont également permis d'envisager une possibilité de cannibalisme.

L'étude des pièces humaines apportera des indications précises sur la morphologie dentaire du type néanderthalien dont les restes, avons-nous

dit, se rencontrent sur toute la hauteur du remplissage de la grotte. En attendant un travail détaillé, nous nous limiterons, dans cette Note préliminaire, à l'examen de la portion de la mandibule d'enfant provenant de la couche 14. Malgré son état incomplet, elle nous révèle d'une manière particulièrement nette les traits de la région symphysienne ainsi que la morphologie des prémolaires inférieures.

La partie recueillie de l'arc mandibulaire s'étend d'une deuxième prémolaire à l'autre; l'extrémité droite de la pièce ayant été écrasée et quelque peu déplacée au cours de la fossilisation, nous l'avons provisoirement enlevée pour la commodité de l'étude, de sorte que, dans l'état actuel, seules les deux prémolaires gauches demeurent en place.

Les incisives manquent; l'examen radiographique montre que leurs alvéoles sont vides; on peut penser que la série des permanentes avait déjà fait éruption, ce qui correspondrait assez bien au degré de calcification des prémolaires, et que ces dents sont tombées après la mort du sujet. Jusqu'ici, elles n'ont point été retrouvées dans la couche 14.

Les canines sont incluses dans le corps mandibulaire; il en est de même pour les prémolaires. Toutes ces dents ont leurs racines incomplètement formées. N'étant point encore fonctionnelles, les prémolaires n'ont subi aucune usure et montrent le relief de la surface occlusale dans son intégrité.

Nous n'en donnerons pas ici une description détaillée, nous bornant seulement à préciser leurs rapports avec, d'une part, celles d'un hominidé plus ancien que l'homme de Néanderthal, le Sinanthrope, et, d'autre part, celles de l'homme moderne. Par suite d'une heureuse coïncidence, les deux prémolaires inférieures du Sinanthrope ont été trouvées incluses dans la mandibule, donc dans le même état de fraîcheur que celles du spécimen de l'Hortus, et sensiblement au même stade de croissance. Et nous pouvons ainsi vérifier que du Sinanthrope à l'homme moderne, par l'intermédiaire de l'homme de Néanderthal, il y a simplification du dessin et réduction des surfaces occlusales, le Néanderthalien se plaçant toutefois, dans cette évolution, plus près de l'homme moderne que le Sinanthrope. Ainsi, la première prémolaire de l'enfant de la grotte de l'Hortus présente la disposition « bicuspidée » moins nettement que du Sinanthrope, mais d'une façon plus marquée que l'homme moderne. La deuxième prémolaire montre dans sa moitié distale, qui offre une apparence de talonide, une série de crêtes et celle qui est située à l'angle disto-lingual

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Dans la moitié supérieure, le fragment de mandibule néanderthalienne de l'Hortus, en place dans le gisement.

Dans la moitié inférieure, *de gauche à droite et de haut en bas*, première prémolaire inférieure droite; bord inférieur de la région symphysienne; deuxième prémolaire inférieure droite; partie antérieure de la mandibule vue par la face interne et par la face externe. Gr. nat. (photos Hurault).





arrive à former un véritable tubercule. Une telle structure s'intercale parfaitement entre celle du Sinanthrope et celle de l'homme moderne.

Dans l'étude morphologique de la portion de mandibule, nous considérerons successivement la face antérieure et la face postérieure de la région symphysienne.

La face antérieure montre un triangle mentonnier surélevé dans sa partie médiane (*tuber symphyseos*). Et il convient de souligner que la région mentonnière, que nous avons pu observer sur trois mandibules de jeunes Néanderthaliens (La Chaise, Le Roc Marsal, l'Hortus), correspond à trois types de structure différents.

Sur la face postérieure, il n'y a plus trace de la soudure symphysienne, souvent conservée chez les Néanderthaliens adultes : sur la mandibule de La Chapelle-aux-Saints ou sur celle de Puymoyen, par exemple. Les foramens vasculaires qui s'observent, sur ces deux mandibules, de part et d'autre de la soudure symphysienne, se retrouvent sur le spécimen de l'Hortus.

L'inclinaison de cette face postérieure n'est pas uniforme. Une section de la symphyse montre, qu'immédiatement en dessous du bord alvéolaire, la paroi descend obliquement vers l'arrière; il y a ainsi un plan alvéolaire (*planum alveolare*) bien accusé, bordé inférieurement par un épaississement en forme de bourrelet. A cette première zone succède une dépression ou fosse génienne (absente sur les mandibules d'enfant de La Chaise et du Roc Marsal), à la partie supérieure de laquelle s'ouvre le trou géni supérieur ou canal médian du menton, d'un assez grand diamètre. Les apophyses géni supérieures forment trois saillies : une petite apophyse médiane qu'entourent deux crêtes partant du trou géni supérieur; l'apophyse géni inférieure est représentée par une saillie verticale bordée, semble-t-il, par deux crêtes accessoires. Cette disposition de la région génienne se retrouve, à peu près semblable, chez la plupart des Néanderthaliens, et ne diffère pas fondamentalement de celle de l'homme moderne.

De part et d'autre de l'apophyse géni inférieure, s'observent deux protubérances arrondies ou bourrelets transversaux, normalement présents chez les Néanderthaliens, et qui séparent les fossettes sub-linguales des empreintes digastriques.

Le bord inférieur de la mandibule montre, sous la partie symphysienne, une échancrure sous-mentale qu'on observe, à des degrés divers et sous des aspects variés, chez les Néanderthaliens, ainsi d'ailleurs que sur des mandibules d'Australiens et de Mélanésiens. Sur la mandibule de l'Hortus, cette échancrure présente deux concavités séparées par l'épine intergastrique.

Les empreintes digastriques s'étendent largement sur le bord inférieur de l'os, tout en présentant une légère obliquité d'arrière en avant et de haut en bas, ce qui est d'ailleurs le cas de la plupart des Néanderthaliens; une crête les limite en avant.

Typiquement néanderthalienne par ses caractères odontologiques et ostéologiques, la mandibule de l'Hortus diffère toutefois de celle d'autres enfants néanderthaliens par ses régions mentonnière et génienne; elle nous offre un nouvel exemple de la variabilité de l'homme de Néanderthal.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) La macrofaune a été déterminée par S. Gagnière; les micromammifères par R. Jullien.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Dipsacacées. Développement de l'embryon chez le* Cephalaria tatarica *Schrad.* Note (*) de M. **René Souèges.**

Les données embryogéniques qu'a apportées le *Cephalaria* diffèrent peu de celles qu'a fournies le *Scabiosa columbaria.* On observe cependant plus de régularité dans les destinées des blastomères primordiaux et quelques formes apparaissent qui rappellent le cas du *Senecio vulgaris.*

Comme j'ai déjà eu l'occasion de le signaler, d'une façon plus ou moins affirmative, deux questions principales se posent au sujet de l'embryogénie des Dipsacacées. La première consiste dans les règles qui président à la succession des segmentations dans les jeunes formes proembryonnaires, la deuxième est relative aux rapports d'affinité que présente la famille avec ses voisines, dans l'intérieur du groupement, alliance, ordre ou sous-ordre, auquel on la rattache et dont la composition et l'étendue ne sont nullement déterminée.

Jusqu'ici les seuls documents dont on puisse faire état pour résoudre la première de ces questions sont ceux qui résultent de l'étude de deux espèces d'un même genre, les *Scabiosa Succisa* L. ([1]) et le *S. columbaria* L. ([2]). D. A. Johansen ([3]), qui rapporte les *Scabiosa* au *Type Piperad,* d'après les seules données du *S. succisa,* émet l'opinion qu'il y a, selon ses propres termes, « too much danger that other species in that large family may be found not to agree embryologically with *Scabiosa* ».

Il convient de bien connaître, par de nouvelles recherches, dans quelle mesure l'opinion de Johansen peut être confirmée ou infirmée. On peut prendre pour exemple le *Cephalaria tatarica* Schrad., dont le genre, comprenant 3o espèces environ, se distingue des autres genres, d'après Engler et Prantl ([4]), puis L. Courchet ([5]), par les folioles de l'involucre disposées sur plusieurs rangées, généralement raides et imbriquées.

On est tout d'abord frappé dans l'étude du *Cephalaria,* de la diversité qu'offre le proembryon, non seulement dans sa construction, mais également dans ses dimensions. Dans un même capitule, toutes les fleurs sont loin d'être fécondées; celles qui ne le sont pas continuent néanmoins à se développer, anormalement, comme traduisant un véritable état de souffrance qui confère à l'embryon qu'elles engendrent des formes diversement aberrantes.

Le matériel qui a servi dans mes investigations a été récolté dans le Jardin botanique de la Faculté de Pharmacie. Pour rendre dans cet exposé les comparaisons plus aisées, les dessins ont été accompagnés de légendes analogues à celles qui ont été employées au sujet du *Scabiosa columbaria.*

La figure 1 et la figure 2, celle-ci offrant un albumen binucléé, permettent de se rendre compte de la direction oblique que prend la première paroi. Son inclinaison par rapport à l'axe, est plus ou moins accentuée, tendant vers l'horizontalité, de sorte que, dans certains cas, elle pourrait être nettement transversale, comme le démontreraient quelques formes plus âgées. En général, les cloisonnements dans la cellule *b*, homologue de la cellule basale, se succèdent d'une manière plus rapide que dans la cellule *a*, homologue de la cellule apicale. Ainsi, en 3 et 4, le proembryon est tricellulaire par suite de la division de *b*, en *e* et *f*, selon une paroi également oblique comme la précédente, normale ou plus ou moins parallèle au plan de la figure. En 5, la segmentation de *a* conduit à la formation d'une tétrade globuleuse qu'il faut se garder de rapporter à la catégorie B_1, bien qu'elle en possède les apparences.

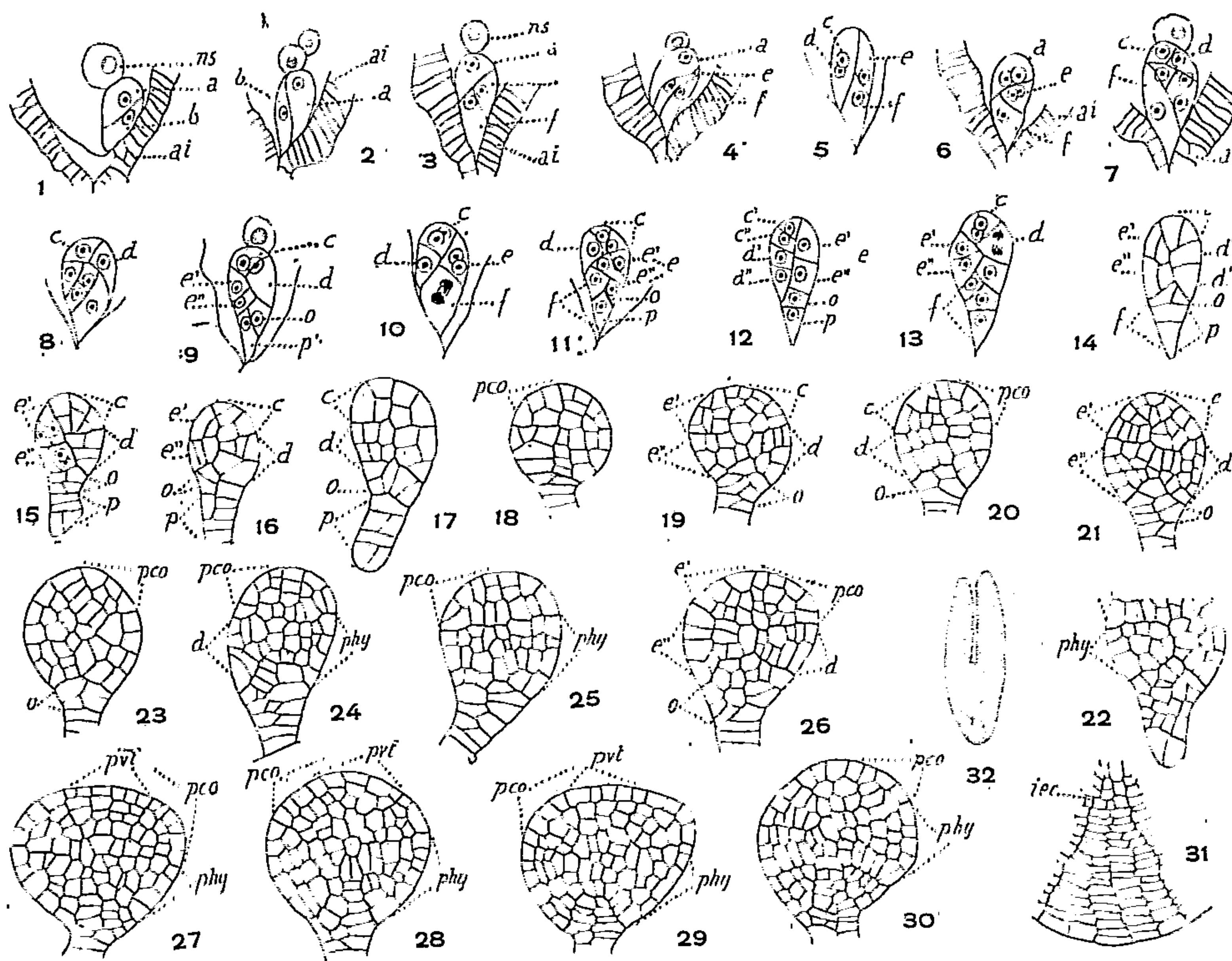


Fig. 1 à 32. — *Cephalaria tatarica* Schrad. Les principaux termes du développement de l'embryon. *a* et *b*, les deux premiers blastomères; *ns*, noyau secondaire du sac ou trophime; *ai*, assise interne du régument; *e* et *f*, blastomères issus de *b*; *c* et *d*, blastomères issus de *a*; *e'* et *e''*, blastomères produits par *e*; *o*, blastomère produit par *f* ou portion du tissu de pénétration qui en résulte; *p*, blastomère issu de *f* ou suspenseur; *c'* et *c''*, blastomères issus de *c*; *d'* et *d''*, blastomères issus de *d*; *pco*, partie cotylée *s. lato*; *phy*, partie hypocotylée *s. lato*; *iec*, initiales de l'écorce de la racine. (G × 310 pour 1 à 13; 250 pour 14 à 31; 8 pour 32.)

A cet égard, il est nécessaire de rappeler que les six catégories de tétrades qui sont généralement rencontrées sont définies en partant d'abord d'un proembryon à deux cellules, apicale et basale, isolées par une paroi nettement transversale, en considérant ensuite la division verticale (série A)

.ou oblique (série B) ou transversale (série C) de la cellule apicale, et finalement en tenant compte de l'orientation verticale (forme globuleuse) ou bien horizontale (forme. filamenteuse) de la cellule basale; tandis que, chez les *Scabiosa* et le *Cephalaria*, la première cloison est oblique et celles qui lui succèdent ne peuvent être *géométriquement* semblables de celles qui dans le cas des six catégories généralement distinguées.

Aux stades suivants, le proembryon hexacellulaire qui succède à la forme pentacellulaire visible en 6, offre des dispositions assez dissemblables. Ainsi, en 7, quatre éléments ont été engendrés aux dépens de *b*; deux par *e* par une cloison oblique normale au plan de la figure; deux par *f*, par une cloison parallèle à ce même plan. En 8, les deux éléments issus de *e* occupent le plan supérieur, les deux autres un plan inférieur. En 9, *e* et *f* se sont segmentés obliquement et normalement au plan de la figure de manière à laisser nettement apparaître leurs produits de division *e'* et *e''*, *o* et *p*. Par les figures 10 et 11, plus âgées, on peut assister, par suite de nouveaux cloisonnements en *c* et en *f* à la formation du proembryon octocellulaire (*fig.* 12). Celui-ci n'a pu être rencontré, mais les figures voisines permettent de se rendre compte de la constitution *normale* qu'on peut lui attribuer à la troisième génération cellulaire.

Plus tard, c'est-à-dire à partir de la quatrième génération, il est difficile de suivre avec certitude la marche de la segmentation. Dans certains cas cependant, surtout dans les formes relativement jeunes encore (*fig.* 13 à 16), en examinant avec attention ce qui se passe dans chacun des *blastomères primordiaux*, *c*, *d*, *e'*, *e''*, *f*, il est possible de se faire une idée de la disposition des parois et de la diversité de leurs directions; on peut aussi déterminer la part que ces blastomères prennent à la construction du corps, c'est-à-dire fixer leurs véritables destinées.

Mais, aux stades ultérieurs (*fig.* 17 à 30) une confusion cellulaire intérieure intervient, l'interprétation de la séparation des parties devient purement hypothétique, même arbitraire, d'autant plus malaisée que les coupes ne sont pas rigoureusement axiales, que deux coupes voisines offrent parfois des dispositions qui ne concordent pas.

On peut cependant tenir pour assuré que les blastomères *c* et *e'* contribuent à l'édification de partie hypocotylée, que le point végétatif de la tige tire origine des premiers cloisonnements anticlines dans *c* et *e'* (*fig.* 11, 17 et 18), qu'un tissu de pénétration ou hypophyse se développe aux dépens de *o* surtout, et un suspenseur en grande partie soumis à résorption aux dépens de *p*. Les figures 23, 24, puis 27 à 30 permettent d'assister au développement du tissu de pénétration qui comprend d'abord deux assises (*fig.* 23), puis 3-4 (*fig.* 26, 27), 5-7 (*fig.* 28 à 30) et plus tard, dans un embryon subadulte (*fig.* 31 et 32) une quinzaine environ, formant un cône bien délimité avec au sommet les initiales de l'écorce de l'extrémité raviculaire.

En somme, le *Cephalaria* offre avec le *Scabiosa columbaria* les plus étroites analogies, et les propositions formulées en résumant les données qui ont été fournies par cette dernière espèce, peuvent lui être appliquées, sauf toutefois en ce qui touche la part que prennent les éléments *a* et *b* à la génération de la coiffe et du suspenseur. Le caractère d'ancienneté de la tétrade prêterait, en outre, à discussion.

Avec la direction transversale du fuseau mitotique de l'œuf, le mode bien particulier de construction de cette tétrade vient à l'appui de la séparation du *Type Piperad* établie par Johansen; cette tétrade place les Dipsacacées en question comme hors série, dans une sorte de Pro-série, qu'on pourrait appeler plus exactement une Apo-série du grec ἀπό, hors de, loin de.), si ne peut entrer en jeu aucun processus d'antériorité.

On peut essayer de condenser dans un tableau récapitulatif les règles plus ou moins variables qui président à l'embryogénie du *Cephaloria tatarica* :

Première génération (*fig.* 1 et 2).

Proembryon à deux cellules disposées en deux secteurs	*a* qui engendre	1/2 *pco* + 1/2 *phy*
	b »	1/2 *pco* + 1/2 *phy* + *iec* + *co* + *s*

Deuxième génération (tétrade) (*fig.* 5).

Proembryon à quatre cellules disposées en quatre secteurs	*c* qui engendre	1/2 *pco*
	d »	1/2 *phy*
	e »	1/2 *pco* + 1/2 *phy*
	f »	*iec* + *co* + *s*

Troisième génération (octocellulaire) (*fig.* 12).

Proembryon à huit cellules disposées en huit secteurs	$c' + c'' + e'$ qui engendrent	*pco*
	$d' + d'' + e''$ »	*phy*
	o qui engendre	*iec* + *co*
	p »	*s*

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) R. Souèges, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 292.

(2) R. Souèges, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 465.

(3) *Plant Embryology. Embryogeny of Spermatophyta*, Waltham, Mass., 1950.

(4) *Die nat. Pfanzenfamilien*, 4, n° 4, 1897, p. 182.

(5) *Traité de Botanique*, 2, 1898, p. 1226.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHYSIQUE COSMIQUE. — *Paléogéomagnétisme et évolution du système Terre-Lune.* Note (*) de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur montre que l'axe géomagnétique de Gauss a été l'axe de rotation primitif de la Terre, en accord avec la théorie de l'évolution du couple Terre-Lune, selon Sir G. H. Darwin.

Le fait que l'écart angulaire existant entre l'axe de Gauss et le présent axe de rotation du Globe n'est que de 11° 1/2, a toujours fait penser que le géomagnétisme était lié à la rotation de la Terre, mais aucune théorie n'a pu rendre compte de cet écart.

1. Dans diverses Notes antérieures [1] nous avons montré comment, ni la théorie gyromagnétique, ni les hypothèses magnétohydrodynamiques ne permettaient d'expliquer les caractères du magnétisme terrestre. Par contre, celui-ci apparaît, par nombre d'aspects, être essentiellement un ferromagnétisme thermorémanent de la croûte terrestre superficielle. Citons les multiples relations existant entre la géologie et le magnétisme local; la variation séculaire locale, interprétée par le déplacement vertical du niveau isotherme correspondant au point de Curie des roches ferromagnétiques; la grandeur et la rapidité de ces variations séculaires; les rapports existant entre la chaleur interne, le volcanisme et la variation séculaire; la persistance de dykes à magnétisme inversé, datant d'un demi-milliard d'années; le déplacement séculaire des pôles magnétiques interprété comme l'effet statistique des variations séculaires locales.

On a, depuis fort longtemps, mis en doute cette interprétation, en faisant remarquer que les roches superficielles n'étaient pas assez riches en magnétite pour rendre compte du moment du Globe. Mais on ignore cette teneur jusqu'à la profondeur d'une trentaine de kilomètres, limite thermique du ferromagnétisme. Les laves volcaniques d'origine profonde nous montrent, au contraire, une richesse souvent considérable en matériaux ferromagnétiques. Enfin, en accord avec l'expérience du *Magnetarium* de Wilde, nous placions principalement le siège du géomagnétisme dans les fonds océaniques, apparemment inondés par des épanchements paléovolcaniques, ainsi que semblent le montrer plusieurs méthodes géophysiques.

Si nous faisons remonter l'origine du géomagnétisme à l'époque où cette croûte superficielle, — en période de paléovolcanisme intense, réducteur et producteur de magnétite —, s'est refroidie au point de Curie (580°C), soit peu de temps après la formation du Globe, il y a 4,5 milliards d'années, l'axe primitif de rotation était, en même temps, son axe géomagnétique. Cet axe s'est fossilisé dans l'axe de Gauss actuel. La cause de cette aimantation était, — de même qu'aujourd'hui dans le mécanisme

des orages magnétiques —, la nappe équatoriale de l'émission électronique du Soleil, se propageant sensiblement dans le plan de l'écliptique.

2. Sir G. H. Darwin ([2]), dans une théorie célèbre, a montré comment l'évolution du système Terre-Lune s'était accompagnée d'une inclinaison croissante de l'axe de rotation du Globe sur le plan de l'écliptique. Partant des caractères mécaniques actuels de ce couple, il a calculé que l'axe de rotation du Globe était primitivement incliné de 11° sur la normale à ce plan. Sa théorie des marées ne permet pas d'expliquer cette inclinaison primitive, pas plus que celle des axes des planètes dépourvues de Lune, et il attribuait cette inclinaison initiale à une cause inconnue. Nous l'avons trouvée, dans la jonction des planètes jumelles ([3]), dont les plans orbitaux n'étaient pas rigoureusement coplanaires.

A cette époque, et selon Darwin, le mois avait une durée double de celle du jour et celui-ci durait six de nos heures actuelles. Elle se rapporte donc à une Terre nouvellement née et nous pouvons l'assimiler à celle de l'apparition du géomagnétisme. L'écart angulaire actuel de 11° 1/2 existant entre les deux axes représenterait donc l'inclinaison de l'axe de rotation acquise durant $4{,}5.10^9$ ans, sous l'effet de l'évolution du système Terre-Lune. L'inclinaison actuelle de l'axe de rotation étant de 23° 1/2, il en résulte que l'inclinaison primitive de l'axe de rotation de la Terre était de 23° 1/2-11° 1/2, soit 12°, au lieu de la valeur de 11° calculée par Darwin. Cet accord, qui ne saurait être fortuit, semble justifier, à la fois, l'hypothèse du ferromagnétisme thermorémanent, la théorie de Darwin et celle des planètes jumelles.

La statistique des aurores polaires de Fritz a montré que l'axe géomagnétique est demeuré inchangé depuis 2,5 siècles. Le magnétisme thermorémanent inversé de quelques dykes antécambriens, établit une permanence d'un demi-milliard d'années, et nous pouvons avoir confiance dans celle de l'axe de Gauss à l'échelle des milliards d'années. Toutefois, il n'est pas exclu que l'inclinaison de cet axe n'a pas varié de 1° en $4{,}5.10^9$ ans, sous l'effet statistique des variations séculaires locales.

L'hypothèse est compatible avec la migration des pôles géographique et magnétique au cours des périodes géologiques, les pôles de Gauss étant toujours demeurés inchangés par rapport à la géographie de la surface terrestre, et avec les inversions locales produites par changement d'hémisphère ([4]).

(*) Séance du 17 décembre 1962.

([1]) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 395; 251, 1960, p. 1449; *Le volcanisme lunaire et terrestre*, 1 volume de 300 pages, Albin-Michel, Paris, 1958.

([2]) Sir G. H. DARWIN, *Tidal friction and Cosmology*, 1 volume, Cambridge, 1908.

([3]) A. DAUVILLIER, *L'origine des planètes*, 1 volume, 224 pages, Presses Universitaires de France, Paris, 1956.

([4]) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 371.

(Observatoire du Pic du Midi.)

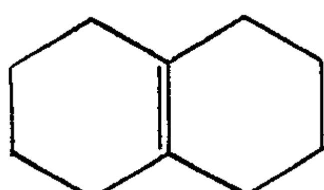
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'octaline-9.10 et quelques-uns de ses dérivés.* Note (*) de M. **Max Mousseron**, Mme **Magdeleine Mousseron-Canet**, MM. **Gérard Philippe** et **James Wylde**.

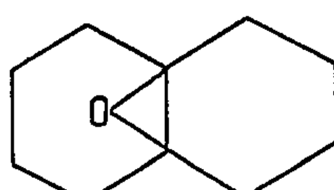
En ce qui concerne la préparation de l'octaline-9.10 l'étude la plus importante a été réalisée par Dauben et ses collaborateurs ([1]). Comme Hückel [([2]), ([3])] ces auteurs déshydratent un mélange des β-décalols isomères par l'acide borique à 300°. Reprenant cette technique nous avons isomérisé le mélange d'octalines obtenu par chauffage à 150° sur P_2O_5. L'isomérisation conduit à un équilibre entre les trois octalines 9.10, 1.9 et 1.2 que nous avons étudié par chromatographie en phase gazeuse. A 200° sur une colonne de silicone on observe trois pics situés à 9 mn 10 s, 10 mn 30 s et 12 mn 0 s. Ce mélange d'octalines $É_{720}$ 189-193°, a été distillé sur colonne de Podbielniack et les fractions obtenues observées à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse. Sur les 21 fractions, les fractions 6 à 14 contiennent 90 % du produit présentant un temps de rétention de 10 mn 30 s; à l'aide de la microhydrogénation, ce produit a pu être identifié comme étant l'octaline 9.10. Rappelons que nous avons montré que la microhydrogénation de la double liaison tétrasubstituée sur PtO_2 ne peut s'effectuer que dans l'acide acétique; dans l'alcool on ne note aucune absorption.

Afin d'obtenir une octaline de référence parfaitement pure nous avons préparé son nitrosochlorure bleu F 92° puis nous avons régénéré le carbure par action du zinc et de l'acide chlorhydrique concentré. L'octaline ainsi obtenue $C_{10}H_{16}$, chromatographiée dans les conditions précédentes, présente un taux de pureté de 97 %. Le composé examiné dans l'infrarouge donne les bandes caractéristiques suivantes : 1 162, 902, 850, 831 et 818 cm^{-1}.

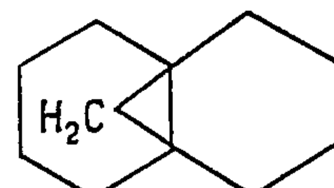
La chloro-9 hydroxy-10 décaline F 47° (pentane) est obtenu par action de ClH gazeux en milieu éthéré anhydre sur (B). $C_{10}H_{17}OCl$, trouvé %, C 64,05; H 8,93; O 8,96; Cl 18,30; infrarouge: 3 620, 1 178, 960 et 830 cm^{-1}.

Le tricyclo-(440, $1^{2,7}$) undécane (C), $É_{45}$ 102°, d_D^{25} 1,4920; $C_{11}H_{18}$, trouvé %, C 88,07; H 11,82 est isolé par action de $NaNH_2$ sur le dérivé gemdichloré, lui-même obtenu par le trichloracétate d'éthyle en présence de CH_3ONa, sur l'octaline-9.10 : $É_{0,1}$ 102°; n_D^{25} 1,5260; trouvé %, Cl 31,87.


A



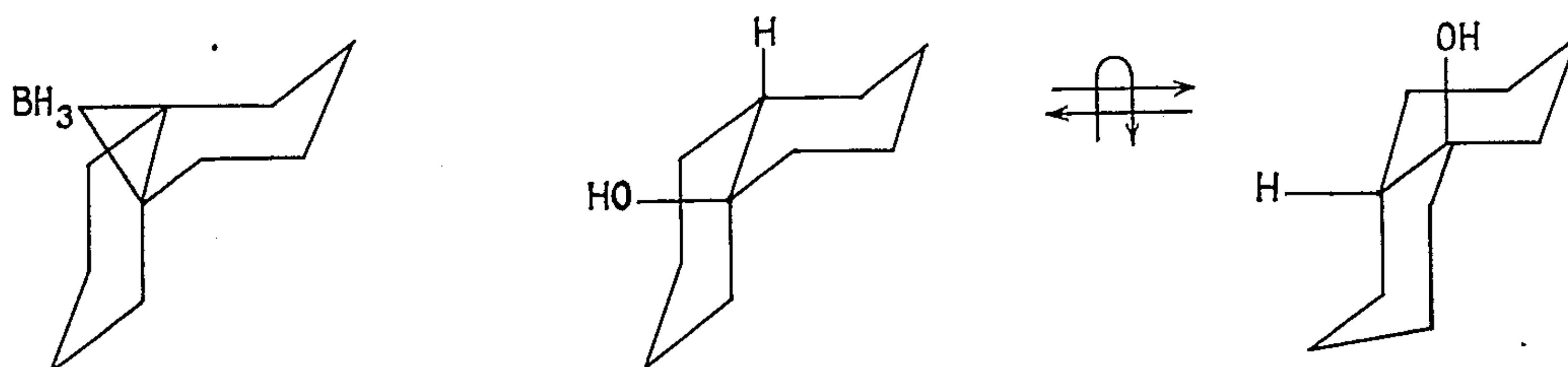
B



C

Le décalol-9 trans-$C_{10}H_{18}O$, F 53-54° a été préparé par action de Al Li H_4 sur l'époxyde de l'octaline-9.10 [(2), (4), (5)].

Le décalol-9 cis-$C_{10}H_{18}O$ a été synthétisé par une réaction d'hydroboranation (6). La méthode de Brown fut employée en utilisant le tétrahydrofuranne en place du diglyme (7); le diborane est formé par action de BF_3 sur BH_4Na. L'alcool obtenu est cristallisé F 65°; il est analogue à celui décrit par Cope (8) dans la réduction de l'époxyde sur nickel Raney et qui est cis (F mélangé 64-65°).



L'examen des spectres infrarouges des isomères cis et trans montre de nettes différences dans la région 900-1150 cm^{-1}. L'hydroxyle libre de l'alcool trans absorbe à 3 622 cm^{-1} alors que le décalol cis absorbe à 3 610 cm^{-1}.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire des systèmes décaliniques sont connus (9) et ils sont très différents pour la trans et pour la cis-décaline.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire de la cis-décaline montre un seul pic très bien résolu. En effet, les positions axiales et équatoriales des protons ont perdu leur identité; par suite du passage de la molécule d'une forme chaise à l'autre forme chaise, un proton *a* devient *e* et *vice versa*. Par contre, la trans-décaline étant rigide les protons peuvent être identifiés en *a* ou *e*.

L'étude de l'octaline-9.10, de l'époxyde correspondant et des décalols isomères fut réalisée sur appareil Varian en employant une fréquence de 56,4 Mc/s; le déplacement chimique est donné en valeur de τ.

Pour l'octaline-9.10 le spectre montre deux bandes situées à $\tau = 8{,}44$ et 8,96; la présence de ces deux bandes peut être attribuée à deux causes distinctes : la première explication pourrait être la présence de la double liaison entraînant une différence dans le déplacement chimique des protons situés en α et en β. La deuxième explication serait la rigidité relative du système entraînant comme dans le cas de la trans-décaline une différenciation des protons *a* et *e*; une étude faite à des températures variables est envisagée et permettra en observant le dédoublement des bandes en fonction de la température, de résoudre le problème.

Parallèlement, nous avons étudié les spectres de l'époxy-9.10 décaline et des décalols-9, cis et trans.

L'époxyde donne un spectre directement comparable à celui de l'octaline, deux bandes très bien résolues à $\tau = 8,37$ et $8,62$. La structure fine des bandes est probablement due aux interéactions spin-spin entre protons α et β.

Les spectres des décalols 9 cis et trans correspondent exactement à ceux des décalines.

Le décalol-9 trans présente deux pics résolus à $\tau = 8,75$ et $8,55$ alors que le cis ne présente qu'une seule bande à $\tau = 8,56$. Ce résultat est tout à fait comparable à celui de Musher et Richards [10] obtenu à partir des décalols 1 et 2 cis et trans.

Les protons α et β de C sont résolus à $\tau = 8,35$, $8,62$ et $9,63$ pour les protons cyclopropaniques.

(*) Séance du 5 décembre 1962.

(1) DAUBEN, MARTIN et FONKEN, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1205.
(2) HÜCKEL, DANCEL, SCHWARTZ et GERKE, *Ann. Chem.*, 474, 1929, p. 121.
(3) HÜCKEL et coll., *Ann. Chem.*, 502, 1933, p. 114.
(4) DAUBEN, TWEIT et MAC LEAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 50.
(5) CRIEGEE et SCHNORRENBERG, *Ann.*, 563, 1949, p. 93.
(6) CHAMAYOU, *Thèse* 3e *cycle*, Montpellier, 1962.
(7) DULOU et CHRÉTIEN-BESSIÈRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1362.
(8) COPE, GRISAR et PETERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4299.
(9) POPPLE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, 1959, p. 399.
(10) MUSHER et RICHARD, *Proceedings*, 1958, p. 230.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Espaces intermédiaires et la théorie constructive des fonctions.* Note (*) de M. **Jaak Peetre**, présentée par M. Jean Leray.

On applique certains espaces intermédiaires appelés espaces de moyennes, introduits dans (1) à la théorie constructive des fonctions.

1. Rappel sur les espaces de moyennes. — Soient A_0 et A_1 des espaces de Banach contenus dans un espace vectoriel topologique séparé $\mathcal{A}$, les injections de A_0 et de A_1 dans $\mathcal{A}$ étant continues. Soient θ et p tels que $0 < \theta < 1$ et $1 \leq p \leq \infty$. On désigne par $(A_0, A_1)_{\theta,p}$ l'espace de moyennes $S(p, \theta, A_0; p, \theta - 1, A_1)$ [dans la notation de (1)].

Exemples. — 1° Soit, dans un espace localement compact X, muni d'une mesure positive μ, L_P, où $1 \leq P \leq \infty$, l'espace de Lebesgue pour cette mesure. Alors on a

$$(L_{P_0}, L_{P_1})_{\theta,p} = L_P \quad \text{pour } p = P, \quad \frac{1}{P} = \frac{1-\theta}{P_0} + \frac{\theta}{P_1}.$$

2° Soit, dans R^ν, W_P^m, où $1 \leq P \leq \infty$ et m entier > 0, l'espace de Sobolev des fonctions $a \in L_P$ (pour la mesure de Haar) telles que

$$D_j^m a \in L_P \qquad \left(j = 1, \ldots, \nu;\ D_j = \frac{\partial}{\partial x_j}\right).$$

Alors $(L_P, W_P^m)_{\theta,p}$ est l'espace des fonctions $a \in L_P$ telles que

$$\left[\int_0^\infty \left(\frac{\|(\Delta_j(h))^m a\|_{L_P}}{h^{\theta m}}\right)^p \frac{dh}{h}\right]^{\frac{1}{p}} < \infty$$

$$(j = 1, \ldots, \nu;\ \Delta_j(h)\, a(x_1, \ldots, x_\nu) = a(x_1, \ldots, x_j + h, \ldots, x_\nu) - a(x_1, \ldots, x_j, \ldots, x_\nu)).$$

On peut démontrer que cet espace ne dépend que de P, de p et de $\alpha = \theta m$. Nous allons le désigner désormais par $W_P^{\alpha,p}$ (c'est une sorte d'espace de Sobolev « d'ordre fractionnaire »).

2. Approximation dans un espace de Banach. — Soit E un espace de Banach. Soit $\{\Phi_n\}$, $n \geq 0$, une famille de sous-espaces vectoriels de E telle que $0 = \Phi_0 \subset \Phi_1 \subset \Phi_2 \subset \ldots$. Soient α et p tels que $\alpha \geq 0$ et $1 \leq p \leq \infty$. On désigne par $E_{\alpha,p}$ l'espace des éléments $a \in E$ tels qu'il existe une suite (φ_n), $n \geq 0$, d'éléments $\varphi_n \in \Phi_n$ telle que la suite $(2^{n\alpha}(a - \varphi_n))$ est $\in l^p(E)$. C'est un espace de Banach d'une façon naturelle.

Disons qu'un espace de Banach F_α contenu dans E est de la classe $\mathcal{C}_\alpha^1$ si l'on a, pour tout $\varphi \in \Phi_n$ et tout n, $\varphi \in F_\alpha$ et

$$\|\varphi\|_{F_\alpha} \leq c \cdot 2^{n\alpha} \|\varphi\|_E \qquad (\text{« inégalité de Bernstein »}),$$

où c est une constante indépendante de n et de φ (*voir* exemples au n° 3).

THÉORÈME I. — *Soient* F_{α_0} *et* F_{α_1} *des espaces de Banach contenus dans* E, *de la classe* $\mathcal{C}^{I}_{\alpha_0}$ *et de la classe* $\mathcal{C}^{II}_{\alpha_1}$, *respectivement*, $\alpha_0 < \alpha_1$. *Alors on a*

$$E_{\alpha,p} \subset (F_{\alpha_0}, F_{\alpha_1})_{\theta,p}, \qquad \alpha = (1-\theta)\,\alpha_0 + \theta\alpha_1,$$

l'injection étant continue.

Disons qu'un espace de Banach G_α contenu dans E est de la classe $\mathcal{C}^{II}_{\alpha}$ s'il existe, pour tout $a \in G_\alpha$ et tout n, $\varphi \in \Phi_n$ tel que

$$\| a - \varphi \|_E \leqq c \cdot 2^{-n\alpha} \| a \|_{G_\alpha} \qquad (\text{« inégalité de Jackson »}),$$

où c est une constante indépendante de n et de a (*voir* exemples au n° 3).

THÉORÈME II. — *Soient* G_{α_0} *et* G_{α_1} *des espaces de Banach contenus dans* E, *de la classe* $\mathcal{C}^{II}_{\alpha_0}$ *et de la classe* $\mathcal{C}^{II}_{\alpha_1}$, *respectivement*, $\alpha_0 < \alpha_1$. *Alors on a*

$$(G_{\alpha_0}, G_{\alpha_1})_{\theta,p} \subset E_{\alpha,p}, \qquad \alpha = (1-\theta)\,\alpha_0 + \theta\alpha_1,$$

l'injection étant continue.

Comme tout espace $E_{\alpha,p}$, avec p arbitraire, est en même temps de la classe $\mathcal{C}^{I}_{\alpha}$ et de la classe $\mathcal{C}^{II}_{\alpha}$, on obtient le

COROLLAIRE : $E_{\alpha,p} = (E_{\alpha_0,p_0}, E_{\alpha_1,p_1})_{\theta,p}$, $\alpha = (1-\theta)\,\alpha_0 + \theta\alpha_1$.

Autrement dit, les espaces $E_{\alpha,p}$ jouissent d'une assez remarquable propriété de *stabilité* par rapport à la formation d'espaces de moyennes.

3. APPLICATION : APPROXIMATION PAR DES FONCTIONS DE TYPE EXPONENTIEL. — Soit E, dans R^ν, l'espace L_P (pour la mesure de Haar) et soit Φ_n, encore dans R^ν, l'espace de fonctions dans L_P de type exponentiel $\leqq 2^n$.

a. On vérifie aisément, en utilisant la transformée de Fourier, que l'espace de Sobolev W^m_P est en même temps de la classe $\mathcal{C}^{I}_{m}$ et de la classe $\mathcal{C}^{II}_{m}$. Donc, vu l'exemple 2°, on trouve $E_{\alpha,p} = W^{\alpha,p}_P$. Pour $\nu = 1$, $p = \infty$ ceci n'est qu'un résultat classique dû à Bernstein avec des compléments (pour α entier) dus à Zygmund [*cf.* ([2])]. Pour $\nu > 1$, $p \leqq \infty$, on retrouve des résultats dus à Nikolskij et d'autres mathématiciens russes [*cf.* ([3])].

b. On vérifie aussi aisément que L_Q, pour $1/Q = 1/P - \alpha/\nu$, est de la classe $\mathcal{C}^{I}_{\alpha}$. Donc, vu exemples 1° et 2°, on trouve $W^{\alpha,p}_P \subset L_Q$ $(p \leqq Q)$, ce qui est une sorte de théorème de plongement de Sobolev pour $W^{\alpha,p}_P$. (On en peut retrouver le théorème de plongement de Sobolev usuel : $W^m_P \subset L_Q$ pour $1/Q = 1/P - m/\nu$.)

c. On peut aussi démontrer que $W^{\alpha,p}_P \subset W^{\beta,q}_Q$ pour $1/Q = 1/P - (\alpha - \beta)/\nu$, $p \leqq q$.

d. Finalement, remarquons ([4]) que, au lieu de L_P et de W^m_P, comme ci-dessus, on peut aussi considérer le cas plus général d'un espace de Banach E général et du domaine $D(\Lambda^m)$ de la puissance $m^{\text{ième}}$ Λ^m du générateur infinitésimale Λ d'un groupe $G(t)$ d'opérateurs dans E, à croissance polynomiale.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) J.-L. LIONS et J. PEETRE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1747.

(2) N. J. AKHIESER, *Vorlesungen über Approximationstheorie, deutsche Uebersetzung*, Berlin, 1953.

(3) S. M. NIKOLSKIJ, *Uspehi Mat. Nauk*, n° 5, 1961, p. 55-104.

(4) Cette remarque est due à M. Lions.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur une équation fonctionnelle liée à la théorie de la stabilité.* Note (*) de M. **Constantin Corduneanu**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Considérons le système différentiel

$$\dot{x} = f(t, x), \tag{S}$$

dans lequel t est une variable réelle et x, f sont des éléments d'un espace de Banach réel E, le dernier étant continu dans l'ensemble (appartenant à $R \times E$)

$$t \geq 0, \quad \|x\| < +\infty. \tag{Δ}$$

Nous supposons encore que $f(t, x)$ satisfait à la condition de Lipschitz par rapport à x, dans toute partie bornée de Δ. Il en résulte que le système (S), avec la condition initiale $x(t_0) = x_0$, $(t_0, x_0) \in \Delta$, admet une seule solution $x = F(t; t_0, x_0)$. De plus, la solution est continue par rapport aux données initiales.

Soit maintenant $V(t, x)$ une fonction à valeurs réelles, définie sur Δ. Par $V'(t, x)$ nous allons désigner la dérivée (si elle existe) de $V(t, x)$ le long de la trajectoire du système (S) qui passe par (t, x). C'est-à-dire, pour $x = F(t; t_0, x_0)$, on aura

$$V'(t, x) = \frac{d}{dt} V(t, F(t; t_0, x_0)),$$

quel que soit le point (t_0, x_0) sur la trajectoire du système (S) passant par (t, x).

L'équation fonctionnelle que nous avons en vue s'écrit sous la forme

$$V'(t, x) = \omega(t, x, V(t, x)), \tag{1}$$

la fonction réelle $\omega(t, x, V)$ étant continue dans l'ensemble $\Delta \times R$.

Nous envisageons aussi la condition initiale

$$V(0, x) = \mu(x), \tag{2}$$

μ étant une application de E à R, dont les propriétés seront précisées dans ce qui suit.

Remarquons tout d'abord que dans le cas $E = R^n$, toute solution de classe $C^{(1)}$ de l'équation (1) satisfait à l'équation aux dérivées partielles

$$\frac{\partial V}{\partial t} + \sum_{i=1}^{n} f_i(t, x) \frac{\partial V}{\partial x_i} = \omega(t, x, V). \tag{3}$$

Les équations de la forme (3), ou bien des cas particuliers de cette équation, ont été utilisées dans le but de la construction des fonctions de Liapounoff par plusieurs auteurs. Mentionnons Liapounoff lui-même [1] et, plus récemment, V. I. Zoubow [2].

Vu que l'équation (1) se présente comme une généralisation naturelle de l'équation (3), on peut s'attendre que l'étude des équations de la forme (1) sera utile pour la théorie de la stabilité. D'ailleurs, dans le cas $\omega(t, x, V) = \omega(t, V)$ nous avons démontré l'existence et l'unicité de la solution de l'équation (1) avec la condition (2) et puis nous avons utilisé cette solution dans la construction des fonctions de Liapounoff [3].

Le but de cette Note est d'esquisser la méthode par laquelle on peut entreprendre l'étude du problème plus haut envisagé et de donner un théorème assez général concernant l'existence et l'unicité. L'application de ce théorème à la construction des fonctions de Liapounoff fera l'objet d'un travail ultérieur.

Il faut faire encore une remarque. Les propriétés de régularité des fonctions de Liapounoff ne sont pas essentielles dans la théorie de la stabilité. C'est un fait qui résulte d'une manière claire du travail de T. Yoshizawa [4]. Il suffit d'admettre la continuité de la fonction de Liapounoff, outre les propriétés spécifiques de la théorie de la stabilité (l'existence de la dérivée le long des trajectoires du système, la propriété d'être positivement définie, etc.).

Dans ce qui suit, nous allons établir l'existence des *solutions continues* de l'équation (1), avec la condition initiale (2).

Théorème. — *Admettons les conditions plus haut énoncées sur* (S) *et* $\omega(t, x, V)$ *et supposons encore : a. toute solution du système* (S) *est définie sur le demi-axe positif; b. la fonction* $\omega(t, x, V)$ *satisfait à la condition de Lipschitz par rapport à* (x, V) *dans tout ensemble* $B \times R$, *où* $B \subset \Delta$ *est borné; c.* $\mu(x)$ *est continue sur* E, *uniformément sur toute partie bornée. Alors, il existe une seule solution continue de l'équation* (1), *satisfaisant à la condition* (2). *Cette solution est définie sur* Δ.

Pour la démonstration, il convient de transformer l'équation (1), avec la condition (2), en équation intégrale. Remarquons que les trajectoires $x = F(t; 0, x_0)$, $x_0 \in E$, remplissent Δ, par chaque point passant une seule trajectoire. Sur une telle trajectoire, l'équation (1) devient

$$\frac{d}{dt} V(t, F(t; 0, x_0)) = \omega(t, F(t; 0, x_0), V(t, F(t; 0, x_0))), \tag{4}$$

c'est-à-dire une équation ordinaire pour $V(t, F(t; 0, x_0))$. En tenant compte de la condition (2) et en supposant V continue, on obtient

$$V(t, F(t; 0, x_0)) = \mu(x_0) + \int_0^t \omega(\tau, F(\tau; 0, x_0), V(\tau, F(\tau; 0, x_0)))\, d\tau. \tag{5}$$

Vu que $x = F(t; 0, x_0)$ entraîne $x_0 = F(0; t, x)$, l'équation (5) s'écrit sous la forme

$$(6) \qquad V(t, x) = \mu(F(0; t, x)) + \int_0^t \omega(\tau, F(\tau; t, x), V(\tau, F(\tau; t, x)))\, d\tau.$$

Réciproquement, toute solution continue de l'équation (6) satisfait à l'équation (1) et à la condition initiale (2), ce qu'il est aisé de voir. Maintenant, on peut appliquer à l'équation (6) la méthode classique des approximations successives, en prenant pour $V_0(t, x)$ une fonction réelle quelconque, continue dans Δ, uniformément sur toute partie bornée et satisfaisant à la condition (2). En ce qui concerne la convergence du processus d'approximations successives il est convenable de procéder comme il suit. Soit $K_n \subset \Delta$ l'ensemble des points $(t, x) \in \Delta$, tels que $x = F(t; 0, x_0)$, $\|x_0\| \leqq n$, $0 \leqq t \leqq n$, $n = 1, 2, \ldots$. Si l'on a $(t, F(t; 0, x_0)) \in K_n$, on aura aussi $(\tau, F(\tau; 0, x_0)) \in K_n$, quel que soit $0 \leqq \tau \leqq t$. Il est aisé de voir que la convergence est uniforme sur chaque K_n, $n = 1, 2, \ldots$. Mais il est évident que $\Delta = \bigcup_{n=1}^{\infty} K_n$, ce qui nous permet de considérer le théorème démontré.

Remarque 1. — Par la même méthode, on peut obtenir d'autres résultats semblables au précédent. Ainsi, en renonçant à la condition *a* de l'énoncé et en supposant $\mu(x)$ définie sur un ensemble $M \subset E$, on obtiendra un théorème d'existence et unicité pour la fonction $V(t, x)$, dans la zone d'émission de M par rapport au système (S). Il est aussi possible d'imposer d'autres conditions sur $\omega(t, x, V)$.

Remarque 2. — Dans le cas $E = R^n$, toute solution de classe $C^{(1)}$ de l'équation (6) satisfait à l'équation (3) et à la condition (2). Sous des conditions convenables concernant (S) et $\omega(t, x, V)$ on peut obtenir certains résultats relatifs à l'équation (3), en partant de l'équation fonctionnelle (6). C'est-à-dire l'équation (6) est aussi adéquate quand on cherche des solutions régulières.

(*) Séance du 26 novembre 1962.

(1) A. LIAPOUNOFF, *Problème général de la stabilité du mouvement*, Princeton, 1947.

(2) V. I. ZOUBOW, *Les méthodes de A. M. Liapounoff et leurs applications* (en russe) Léningrad, 1957.

(3) C. CORDUNEANU, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 10, 1962.

(4) T. YOSHIZAWA, *Mem. Coll. of Sc. Kyoto University*, 29, 1955.

(Séminaire Mathématique « A. Myller », Université de Jassy, Roumanie.)

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Ordres des méthodes d'intégration numérique des équations différentielles.* Note (*) de M. **François Fraboul**, présentée par M. Henri Villat.

1. *Introduction.* — Considérons le problème aux conditions initiales :

$$x^{(s)} = \frac{d^s x}{dt^s} = f(t, x), \tag{1.1}$$

$$x(t_0) = x_0, \quad x'(t_0) = x'_0, \quad \ldots, \quad x^{(s-1)}(t_0) = x_0^{(s-1)} \tag{1.2}$$

et déterminons des valeurs approchées de la solution par la formule

$$\sum_{j=0}^{k} \alpha_{k,j} x_{n+j} - h^s \sum_{j=0}^{k} \beta_{k,j} x_{n+j}^{(s)} = 0, \tag{1.3}$$

avec

$$x_{n+j} = x[t_0 + (n+j)h] \quad \text{et} \quad \alpha_{k,k} = 1.$$

A la formule (1.3) associons l'opérateur linéaire L défini par

$$\mathrm{L}(x(t)) = \sum_{j=0}^{k} \alpha_{k,j} x(t+jh) - h^s \sum_{j=0}^{k} \beta_{k,j} x^{(s)}(t+jh) \tag{1.4}$$

dont k est l'indice; introduisons aussi les polynomes « générateurs » [*cf.* ([1])] :

$$\rho_k(z) = \sum_{j=0}^{k} \alpha_{k,j} z^j \quad \text{et} \quad \sigma_k(z) = \sum_{j=0}^{k} \beta_{k,j} z^j. \tag{1.5}$$

Soit maintenant une suite (S) de fonctions $\varphi_r(t)$ avec $r = 0, 1, 2, \ldots,$ dérivables jusqu'à l'ordre s, l'opérateur (1.4) est d'*ordre* p par rapport à (S) si

$$\mathrm{L}(\varphi_r(t)) = 0, \quad \text{quel que soit } t, \quad r = 0, 1, 2, \ldots, p; \quad \mathrm{L}(\varphi_{p+1}(t)) \neq 0. \tag{1.6}$$

Sont utilisées les suites; (S_1) : $\varphi_r(t) = t^r$ (ou un polynome de degré r) nous parlerons d'ordre algébrique; (S_2) : $\varphi_r(t) = \exp(\lambda_r t)$ [*cf.* ([2])]; (S_3) : $\varphi_r(t) = \exp(ir\omega t)$ [*cf.* ([3])].

2. *Formules d'ordre algébrique. Cas* $s = 1$. — Formant à partir de (1.6) les $p + 1$ équations linéaires reliant les $\alpha_{k,j}$ et $\beta_{k,j}$ G. Dahlquist ([1]) préfère à la résolution de ce système une autre définition de l'ordre nécessitant l'hypothèse « h voisin de zéro ». Conservant (1.6) nous allons aboutir à un système plus simple grâce à l'opérateur différence Δ. Posons

$$\rho_k(1+u) = \sum_{j=0}^{k} (-1)^j a_{k,j} u^j \quad \text{et} \quad \sigma_k(1+u) = \sum_{j=0}^{k} (-1)^j b_{k,j} u^j, \tag{2.1}$$

$$\mathrm{L}(x(t)) = \sum_{j=0}^{k} (-1)^j a_{k,j} \Delta^j x(t) - h \frac{d}{dt} \left[\sum_{j=0}^{k} (-1)^j b_{k,j} \Delta^j x(t) \right], \tag{2.2}$$

$$\varphi_r(t) = t^{[r]} = t(t-h)(t-2h)\ldots(t-rh+h). \tag{2.3}$$

Nous avons démontré, à l'aide des nombres de Stirling de première et deuxième espèce, que

$$(2.4)\qquad \frac{d}{dt}[t^{|p|}]=\sum_{\nu=0}^{p} h^{p-1-\nu}\,\mathrm{I}_{p,\nu}\,t^{\nu},\qquad \text{avec}\qquad \mathrm{I}_{p,\nu}=(-1)^{p-\nu-1}\frac{p\,!}{\nu\,!\,(p-\nu)}.$$

Écrivons maintenant que l'opérateur (2.2) est d'ordre p, c'est-à-dire que $\mathrm{L}\,(t^{|p|})\equiv 0$; de cette identité on déduit

$$(2.5)\qquad -a_{k,i}=\sum_{\mu=1}^{i}\frac{b_{k,i-\mu}}{\mu}\quad (i=1,2,\ldots,p);\qquad a_{k,0}=0.$$

L'étude de la stabilité conduit à des hypothèses sur $\rho_k(z)$, nous supposerons ce polynome donné, et tel que $\rho_k(1)=a_{k,0}=0$. Introduisons les matrices

$$(2.6)\qquad \mathrm{M}_p=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \ldots & 0\\ \frac{1}{2} & 1 & 0 & \ldots & 0\\ \frac{1}{3} & \frac{1}{2} & 1 & \ldots & 0\\ \cdot & \cdot & \cdot & \ldots & \cdot\\ \frac{1}{p} & \frac{1}{p-1} & \frac{1}{p-2} & \ldots & 1\end{bmatrix}\qquad \mathrm{M}_p^{-1}=\begin{bmatrix} 1 & 0 & \ldots & 0\\ -\mu_1 & 1 & \ldots & 0\\ -\mu_2 & -\mu_1 & \ldots & 0\\ \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots & \cdot\\ -\mu_{p-1} & \ldots\ldots & \ldots & 1\end{bmatrix}.$$

Il est commode d'associer à M_p^{-1} la suite infinie (μ_j) telle que

$$(2.7)\qquad \mu_j=\frac{1}{j+1}-\sum_{i=1}^{j-1}\frac{\mu_i}{j+1-i},\qquad \mu_0=-1$$

dont les premiers termes appartiennent à M_p^{-1}. Nous avons démontré que $\mu_j>0$ pour $j>0$. Les formules (2.5) conduisent à l'énoncé suivant : pour construire, à partir de $\rho_k(z)$, un opérateur d'ordre p, il faut et suffit que $\sigma_k(z)$ soit tel que

$$(2.8)\qquad \mathrm{B}_p=-\mathrm{M}_p^{-1}\mathrm{A}_{p,1}\qquad \text{avec}\quad \mathrm{B}_p=\begin{pmatrix} b_{k,0}\\ b_{k,1}\\ \vdots\\ b_{k,p-1}\end{pmatrix}\qquad \text{et}\qquad \mathrm{A}_{p,1}=\begin{pmatrix} a_{k,1}\\ a_{k,2}\\ \vdots\\ a_{k\,p}\end{pmatrix}.$$

Il est donc possible de construire à partir de $\rho_k(z)$ un opérateur unique d'ordre $k+1$ pour une formule fermée ($\beta_{k,k}\neq 0$), d'ordre k pour une formule ouverte ($\beta_{k,k}=0$). Précisons l'erreur de troncature en introduisant les sommes

$$(2.9)\qquad \mathrm{S}_{k,j}=\sum_{i=1}^{j+1}\mu_{j+1-i}\,a_{k,i}.$$

Pour une formule (2.2) d'ordre p nous avons démontré en effet que

$$(2.10)\qquad \mathrm{L}\,(t^{|p+1|})=(b_{k,p}-\mathrm{S}_{k,p})\,(-1)^{p+1}\,(p+1)\,!\,h^{p+1}.$$

Si $c_{k,p}(u)$ désigne le noyau de (2.2) [*voir* (1) et (4)], dont on suppose, par exemple, le signe constant sur (o, k), nous savons que

$$\text{(2.11)} \qquad L(x(t)) = h^{p+1} x^{(p+1)}(\theta) \int_0^k c_{k,p}(u)\, du.$$

Appliquons ce résultat à la fonction $x(t) = t^{p+1}$, (2.10) permet d'écrire

$$\text{(2.12)} \qquad \int_0^k c_{k,p}(u)\, du = (-1)^{p-1}(b_{k,p} - S_{k,p}).$$

3. *Formules d'ordre algébrique. Cas* $s > 1$. — La généralisation se faisant aisément, utilisons l'opérateur suivant ($s = 2$) :

$$\text{(3.1)} \qquad L(x(t)) = \sum_{j=0}^{k} (-1)^j a_{k,j} \Delta^j x(t) - h^2 \frac{d^2}{dt^2} \left[\sum_{j=0}^{k} (-1)^j b_{k,j} \Delta^j x(t) \right].$$

Nous avons démontré que, pour que (3.1) soit d'ordre p, il faut et suffit que

$$\text{(3.2)} \qquad 1^\circ \quad a_{k,0} = a_{k,1} = 0,$$

$$\text{(3.3)} \qquad 2^\circ \quad B_{p-1} = [M_{p-1}^{-1}]^2 A_{p-1,2}, \qquad \text{avec} \quad B_{p-1} = \begin{pmatrix} b_{k,0} \\ b_{k,1} \\ \vdots \\ b_{k,p-2} \end{pmatrix}, \qquad A_{p-1,2} = \begin{pmatrix} a_{k,2} \\ a_{k,3} \\ \vdots \\ a_{k,p} \end{pmatrix},$$

(*) Séance du 18 décembre 1962.

(1) G. Dahlquist, *Stability and error Bounds in the numerical integration of ordinary Differential Equations* (*Kungl. Tekn. Högsk. Handl.*, Stockholm, 1959).

(2) P. Brock et F. J. Murray, *The use of exponential Sums in the step by step integration* (*Math. Tables Aids Comput*, 6, 1952).

(3) W. Gautschi, *Numerical integration of ordinary differential equations based on trigonometric polynomials* (*Numerische Mathematik*, 3, 1961).

(4) H. A. Antosiewicz et W. Gautschi, *Numerical Methods in ordinary Differential Equations*, chap. 9 of *Survey of numerical analysis* (éd. J. Todd), Mc Graw-Hill Book Company, New-York-Toronto-London, 1962.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les variétés des espaces kleinéens à groupe linéaire complètement réductible.* Note (*) de M. **Dan I. Papuc**, présentée par M. René Garnier.

On établit un théorème d'existence et d'unicité pour une variété V_m de I_n^p dans le cas $n-p+1 \leq m \leq n-1$. On utilise la méthode des variétés projectivement normalisées de A. P. Norden (¹).

Un espace kleinéen à groupe linéaire complètement réductible, noté par I_n^p, est obtenu de l'espace projectif à n dimensions, P_n, le sectionnant en écartant p espaces linéaires, indépendants entre eux et dont l'union est P_n. Ces p espaces, notés par $I_{m_\sigma-1}$, $\sigma = 1, \ldots, p$ (de dimension respective $m_\sigma - 1$) s'appellent les espaces absolus de I_n^p.

Le groupe fondamental de I_n^p est le sous-groupe du groupe projectif de P_n, caractérisé par l'invariance des espaces $I_{m_\sigma-1}$ ($\sigma = 1, \ldots, p$).

Parmi les espaces I_n^p on rencontre l'espace centroaffine, l'espace biaxial, etc.

Les repères préférentiels de I_n^p sont les repères projectifs dont les points bases appartiennent aux espaces absolus. Les coordonnées d'un point générique x seront notées

$$x(x_1^1, \ldots, x_1^{m_1}, x_2^1, \ldots, x_p^1, \ldots, x_p^{m_p}),$$

A chaque point x on adjoint les points (s'ils existent)

$$x_{(\sigma)}(0, \ldots, 0, x_\sigma^1, \ldots, x_\sigma^{m_\sigma}, 0, \ldots, 0), \qquad (\sigma = 1, \ldots, p).$$

Par rapport à un repère préférentiel une variété V_m, $n-p+1 \leq m \leq n-1$, sera représentée par les fonctions

$$x_\sigma^{r_\sigma} = x_\sigma^{r_\sigma}(u^1, \ldots, u^m) \qquad (\sigma = 1, \ldots, p;\ r_\sigma = 1, \ldots, m_\sigma),$$

régulières d'ordre nécessaire dans les calculs. Pour un point générique x de V_m, on suppose satisfaite la condition

$$\Delta = \left(x_{(1)}, \ldots, x_{(n-m)}, \sum_{\tau=n-m+1}^{p} x_{(\tau)}, \partial_1 x, \ldots, \partial_m x \right) \neq 0.$$

Sous cette condition on attache à chaque point x de V_m un repère de premier ordre (un repère normalisateur d'après Norden) défini par les points X_α, $\alpha = 1, \ldots, n-m+1$, y_i ($i = 1, \ldots, m$), où

$$(1) \quad \begin{cases} X_\gamma = x_{(\gamma)} \quad (\gamma = 1, \ldots, n-m); \qquad X_{n-m+1} = \displaystyle\sum_{\tau=n-m+1}^{p} x_{(\tau)}, \qquad y_i = \partial_i x - l_i x, \\ l_i = \dfrac{1}{\Delta(n+m-1)} \displaystyle\sum_{\alpha=1}^{n+m-1} (X_1, \ldots, X_{\alpha-1}, \partial_i X_\alpha, X_\alpha + X_{\alpha+1}, X_{\alpha+2}, \ldots, X_{n-m+1}, \partial_1 x, \ldots, \partial_m x). \end{cases}$$

A l'aide de ce repère on définit sur V_m une connexion affine symétrique,

G^h_{ij} [(1), p. 205] et l'on écrit les équations fondamentales de V_m :

$$
(2)\qquad \left\{\begin{array}{ll} y_{i/j} = l_j y_i + a^{\alpha}_{ij} X_{\alpha} & (i, j = 1, \ldots, m), \\ \partial_i X_{\alpha} = m^h_{\alpha i} y_h + n^{\beta}_{\alpha i} X_{\beta} & (\alpha, \beta = 1, \ldots, n-m+1). \end{array}\right.
$$

On considère encore les équations

$$
(3)\qquad \left\{\begin{array}{l} X_{(\sigma)\alpha} = b^j_{\sigma\alpha} y_j + a^{\beta}_{\sigma\alpha} X_{\beta}, \qquad y_{(\sigma)i} = d^j_{\sigma i} y_j + c^{\beta}_{\sigma i} X_{\beta} \\ (\sigma = 1, \ldots, p;\ \alpha, \beta = 1, \ldots, n-m+1;\ i, j = 1, \ldots, m). \end{array}\right.
$$

En tenant compte de (1), on peut calculer tous les coefficients de (2) et (3). On établit le théorème suivant :

Une variété V_m *de l'espace* I^p_n, $n - p + 1 \leqq m \leqq n - 1$, *est déterminée, jusqu'à une transformation du groupe fondamental de* I^p_n, *par la connexion affine* G^h_{ij}, *les tenseurs* a^{α}_{ij}, $m^h_{\alpha i}$, $n^{\alpha}_{\beta i}$, $b^i_{\delta\, n-m+1}$ *et les scalaires* $a^{\alpha}_{\delta\, n-m+1}$ ($\alpha, \beta = 1, \ldots, n-m+1$; $\delta = n-m+2, \ldots, p$), *fonctions analytiques de* $u^1, \ldots, u^m$, *satisfaisant les conditions*

$$
(4)\quad \left\{\begin{array}{l}
C_1 : R^h_{i,jk} = \delta^h_i l_{[j/k]} + a^{\alpha}_{i[j} m^h_{|\alpha|k]}; \\
C_2 : a^{\alpha}_{i[j/k]} = a^{\alpha}_{i[j} l_{k]} - a^{\beta}_{i[j} n^{\alpha}_{|\beta|k]}; \\
C_3 : m^h_{\alpha[i/j]} = m^h_{\beta[i} n^{\beta}_{|\alpha|j]} - m^h_{\alpha[i} l_{j]}; \\
C_4 : n^{\beta}_{\alpha[i/j]} = a^{\beta}_{h[i} m^h_{|\alpha|j]} - n^{\beta'}_{\alpha[i} n^{\beta}_{|\beta'|j]}; \\
C_5 : \displaystyle\sum_{\gamma=1}^{n-m} (n^{\gamma}_{\gamma i} - n^{\gamma+1}_{\gamma i}) + n^{n-m+1}_{n-m+1\, i} - n^1_{n-m+1\, i} = 0; \\
C_6 \left\{\begin{array}{l} \operatorname{rang} M_{\gamma} = \operatorname{rang} \| m^h_{\gamma i} \| = m_{\gamma} - 1; \qquad \operatorname{rang} M_{n-m+1} = \operatorname{rang} \| m^h_{n-m+1\, i} \| = m^*_{n-m+1} - 1, \\ \displaystyle\sum_{\alpha=1}^{n-m+1} m^h_{\alpha i} = \delta^h_i; \end{array}\right. \\
C_7 \left\{\begin{array}{l} \operatorname{rang} P_{\gamma\beta} = \operatorname{rang} \| m^h_{\gamma i}, m^{\beta}_{\gamma i} \| = m_{\gamma} - 1 \qquad (\gamma \neq \beta), \\ \operatorname{rang} P_{n-m+1\,\gamma} = \operatorname{rang} \| m^h_{n-m+1\, i} n^{\gamma}_{n-m+1\, i} \| = m^*_{n-m+1} - 1, \\ \displaystyle\sum_{\alpha=1}^{n-m+1} n^{\beta}_{\alpha i} = \sum_{\alpha=1}^{n-m+1} n^{\beta'}_{\alpha i}; \end{array}\right. \\
C_8 \left\{\begin{array}{l} m^h_{\gamma i} d^j_{\sigma h} + n^{\beta}_{\gamma i} b^j_{\sigma\beta} = 0, \qquad m^h_{\gamma i} c^{\beta}_{\sigma h} + n^{\beta'}_{\gamma i} a^{\beta}_{\sigma\beta'} = 0, \\ m^h_{n-m+1\, i} d^j_{\gamma h} + n^{\beta}_{n-m+1\, i} b^j_{\gamma\beta} = 0, \qquad m^h_{n-m+1\, i} c^{\beta}_{\gamma h} + n^{\beta'}_{n-m+1\, i} a^{\beta}_{\gamma\beta'} = 0, \\ d^h_{\sigma i/j} = a^{\beta}_{ij} b^h_{\sigma\beta} - c^{\beta}_{\sigma i} m^h_{\beta i}, \end{array}\right. \\
C_9 \left\{\begin{array}{l} c^{\beta}_{\sigma i/j} = l_j c^{\beta}_{\sigma i} + a^{\beta'}_{ij} a^{\beta}_{\sigma\beta'} - a^{\beta}_{hj} d^h_{\sigma i} - c^{\beta'}_{\sigma i} n^{\beta}_{\beta' j}, \\ \partial_i a^{\beta}_{\sigma\alpha} = m^h_{\alpha i} c^{\beta}_{\sigma h} + m^{\beta}_{\alpha i} a^{\beta}_{\sigma\beta'} - a^{\beta}_{ji} b^j_{\sigma\alpha} - a^{\beta'}_{\sigma\alpha} n^{\beta}_{\beta' i}, \\ b^j_{\sigma\alpha/i} = m^h_{\alpha i} d^j_{\sigma h} + n^{\beta}_{\alpha i} b^j_{\sigma\beta} - l_i b^j_{\sigma\alpha} - c^{\beta}_{\sigma\alpha} m^j_{\beta i}; \end{array}\right. \\
C_{10} : \operatorname{rang} R = \operatorname{rang} \left\| \begin{array}{ll} b^h_{\tau\, n-m+1} & a^{\gamma}_{\tau\, n-m+1} \\ m^h_{\gamma' i} - \delta^{\gamma}_{\gamma'} \delta^h_i & n^{\gamma}_{\gamma' i} - \delta^{\gamma'}_{\gamma} l_i \\ d^h_{\tau i} & c^{\gamma}_{\tau i} \end{array} \right\| = m + 1 - m_{\gamma}, \\
C_{11} : \operatorname{rang} S_{\tau} = \operatorname{rang} \left\| \begin{array}{ll} b^h_{\tau'\, n-m+1} & a^{n-m+1}_{\tau'\, n-m+1} - \delta^{\tau'}_{\tau} \\ d^h_{\sigma i} - \delta^{\tau}_{\sigma} \delta^h_i & c^{n-m+1}_{\sigma i} \end{array} \right\| = n + 1 - m_{\tau},
\end{array}\right.
$$

$$
\alpha, \beta, \beta' = 1, \ldots, n-m+1; \qquad \gamma, \gamma' = 1, \ldots, n-m; \qquad \tau, \tau' = n-m+1, \ldots, p;
$$
$$
\sigma = 1, \ldots p;, \qquad h, i, j, k = 1, \ldots, m.
$$

Observations. — Les matrices de C_6 ont m lignes ($i = 1, \ldots, m$) et m colonnes ($h=1, \ldots, m$). Les matrices de C_7 ont m lignes ($i=1, \ldots, m$) et $m + 1$ colonnes ($h = 1, \ldots, m$ et la colonne qui a comme premier élément $m^{\beta}_{\gamma 1}$ ou $n^{\gamma}_{n-m+1 1}$). Les matrices de C_{10} ont $p-n+m+(n-m)m+[p-(n-m)]$ lignes ($\tau=n-m+1, \ldots, p$; $\gamma = 1, \ldots, n-m$; $i = 1, \ldots, m$) et $m+1$ colonnes ($h=1,\ldots, m$ et la colonne qui a comme premier élément $a^{\gamma}_{n-m+1,\, n-m+1}$). Les matrices de C_{11} ont $p-n+m+pm$ lignes ($\tau'=n-m+1, \ldots, p$; $\sigma=1, \ldots, p$; $i=1, \ldots, m$) et $m+1$ colonnes ($h=1, \ldots, m$ et la colonne qui a comme premier élément $a^{n-m+1}_{n-m+1,\, n-m+1}-\delta^{\tau}_{n-m+1}$).

Dans les relations (4) nous avons noté :

$$l_i = \sum_{\alpha=1}^{n-m+1} n^{\beta}_{\alpha i}, \qquad m^{*}_{n-m+1} = \sum_{\tau=n-m+1}^{p} m_{\tau},$$

$$b^{j}_{\sigma\alpha} = 0, \qquad a^{\beta}_{\sigma\gamma} = 0, \qquad a^{\beta}_{\gamma\gamma} = 0, \qquad a^{\gamma}_{\gamma\gamma} = 1,$$

$$b^{j}_{\gamma\, n-m+1} = 0, \qquad a^{\beta}_{\gamma\, n-m+1} = 0,$$

$$\sum_{\tau=n-m+1}^{p} b^{j}_{\tau\, n-m+1} = 0, \qquad \sum_{\tau=n-m+1}^{p} a^{\beta}_{\tau\, n-m+1} = \delta^{\beta}_{n-m+1},$$

$$d^{j}_{\gamma i} = m^{j}_{\gamma i}, \qquad c^{\beta}_{\gamma i} = n^{\beta}_{\gamma i} - \delta^{\beta}_{\gamma} l_i,$$

$$d^{j}_{\tau i} = b^{j}_{\tau\, n-m+1/i} + \alpha^{\beta}_{\tau\, n-m+1} m^{j}_{\beta i},$$

$$c^{\beta}_{\tau i} = \partial_i a^{\beta}_{\tau\, n-m+1} + a^{\beta}_{ji} b^{j}_{\tau\, n-m+1} + a^{\alpha}_{\tau\, n-m+1} n^{\beta}_{\alpha i} - l_i a^{\beta}_{\tau\, n-m+1},$$

$$\alpha, \beta = 1, \ldots, n-m+1; \qquad \gamma = 1, \ldots, n-m; \qquad \tau = n-m+1, \ldots, p$$

$$\sigma = 1, \ldots, p; \qquad h, i, j = 1, \ldots, m.$$

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) A. P. NORDEN, *Prostranstva affinoi sviaznosti*, Moskva, 1950.

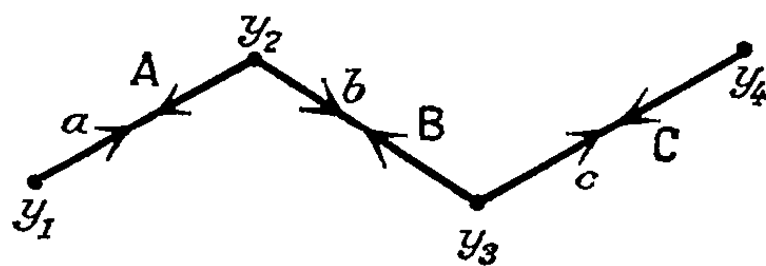
ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Application des matrices des éléments alternants au calcul des matrices diagonales-alternantes.* Note (*) de M. **Isaac Samuel**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait (1) que pour les matrices symétriques alternantes d'ordre $2n$ [comprenant les matrices de Hueckel (2)], les grandeurs propres peuvent se calculer à partir de matrices d'ordre n. Les propriétés des matrices des éléments alternants permettent d'obtenir la même simplification pour toutes les matrices diagonales-alternantes comprenant également les matrices de Pauling et Wheland (3). Les différentes opérations sont illustrées sur un exemple.

Considérons une matrice D d'ordre $2n$, dont les seuls éléments non nuls sont, soit des éléments diagonaux, soit des éléments non diagonaux, dont les indices sont de parités différentes. Une telle matrice est une matrice diagonale-alternante (exemple tableau I). En annulant les éléments diagonaux, on obtient la matrice alternante A. La figure représente le graphe du déterminant caractéristique de D. Rappelons (4) que nous avons défini la matrice des éléments alternants associée à D ou A comme une matrice G_r d'ordre n, dont les éléments sont ceux de A, les n indices des lignes et les n indices des colonnes étant de parités différentes. G_r est de première espèce lorsque les indices des lignes sont impairs (tableaux II a et II b).

Tableau I.

	1	2	3	4
1	α_1	a		
2	A	α_2	b	
3		B	α_3	c
4			C	α_4



A chaque G_r de première espèce correspond sa transposée G'_r de deuxième espèce (tableau II c transposée de II a).

Tableau II.

(a)

	2	4
1	a	
3	B	c

(b)

	4	2
1		a
3	c	B

(c)

	1	3
2	A	b
4		C

Soient $y_1, y_2, \ldots, y_i, y_p, \ldots, y_{2n}$ les éléments diagonaux du déterminant caractéristique de D, en posant $y_k = \alpha_k - \varepsilon$, α_k étant l'élément diagonal d'indice k de la matrice D. Soit ε_D une valeur propre de D.

Le choix d'un couple G_r et G'_r implique l'adoption d'un ordre dans la classification des indices pairs d'une part, des indices impairs d'autre part. A chaque couple on peut faire correspondre deux matrices diagonales $E_r(y_i)$ et $E_r(y_p)$ d'ordre n, dont les éléments sont respectivement les éléments diagonaux d'indices impairs et pairs du déterminant caractéristique de D. Si l'on annule les éléments diagonaux α de D on obtient la matrice A. Soit ε_A l'une de ses valeurs propres. Toutes les matrices diagonales E_r sont égales à $E(-\varepsilon_A)$, qui est une matrice scalaire.

Nous supposons toutes les matrices régulières, ce qui implique en particulier la condition que tous les éléments diagonaux du déterminant caractéristique de D soient différents de zéro. Soit W le vecteur propre de D correspondant à la valeur propre ε_D, soient $c_1, c_2, \ldots, c_{2n}$ ses composantes. Soit W_1 le vecteur défini par les n composantes d'indices impairs c_1, $c_3, \ldots, c_2, \ldots, c_{2n-1}$. Soit W_2 le vecteur défini par les n composantes d'indices pairs $c_2, c_4, \ldots, c_p, c_{2n}$.

Nous aurons à considérer les matrices d'ordre n :

(1) $$M_1 = G_r^{-1}[E_r(y_i)] - [E_r^{-1}(y_p)]G'_r,$$

(2) $$M_2 = G_r'^{-1}[E_r(y_p)] - [E_r^{-1}(y_i)]G_r,$$

(3) $$N_1 = G_r[E_r^{-1}(y_p)]G'_r - E_r(y_i),$$

(4) $$N_2 = G'_r[E_r^{-1}(y_i)]G_r - E_r(y_p).$$

Les matrices M_1 et M_2 sont représentées par le tableau III, G_r étant la matrice représentée par le tableau II a.

TABLEAU III.

(a)

$\frac{y_1y_2 - aA}{ay_2}$	$-\frac{b}{y_2}$
$-\frac{By_1}{ac}$	$\frac{y_4y_3 - cC}{y_4C}$

(b)

$\frac{aA - y_1y_2}{Ay_1}$	$\frac{b}{AC}y_4$
$\frac{B}{y_3}$	$\frac{cC - y_3y_4}{Cy_3}$

THÉORÈME. — *Pour les valeurs propres ε_D de D d'ordre $2n$, les déterminants des quatre matrices* (1), (2), (3) *et* (4) *s'annulent. Pour cette valeur les vecteurs W_1 et W_2 vérifient les relations*

(5 a) $$M_1W_1 = 0, \qquad M_2W_2 = 0;$$

(5 b) $$N_1W_1 = 0, \qquad N_2W_2 = 0.$$

COROLLAIRE. — *Tandis que les valeurs propres G_r dépendent de r* (*cf.* tableaux II a et II b), *les valeurs propres des produits $P = G_rG'_r$ et $P' = G'_rG_r$ sont égales aux carrés des valeurs propres ε_A de A. Toutes les*

matrices P *sont égales entre elles de même que les matrices* P′ (le tableau IV représente ces deux matrices).

TABLEAU IV.

aA	ab
AB	$Ba + cC$

Matrice P.

$aA + bB$	bc
BC	Cc

Matrice P′.

DÉMONSTRATION. — Les lignes d'indices impairs du déterminant de D permettent d'écrire pour $\varepsilon = \varepsilon_D$:

$$(6) \qquad [E_r(y_i)]W_1 + G_r W_2 = 0.$$

Les lignes d'indices pairs conduisent à la relation

$$(7) \qquad G'_r W_1 + [E_r(y_p)]W_2 = 0.$$

En égalisant successivement W_1 et W_2 tirés de ces deux relations on obtient les relations (5 *a*) et en multipliant respectivement par G_r et G'_c les relations (5 *b*). On vérifie facilement sur notre exemple que l'annulation des matrices M_1 et M_2 du tableau III conduisent bien à l'équation

$$(8) \qquad y_1 y_2 y_3 y_4 - aAy_3 y_4 - bBy_1 y_4 - cCy_1 y_2 + aAcC = 0.$$

Si l'on annule les éléments diagonaux α de D on obtient la matrice A. Soit ε_A une valeur propre de A.

Tous les y prennent la valeur $-\varepsilon_A$, et les relations (5 *b*) peuvent s'écrire :

$$(9) \qquad [G_r G'_r - \varepsilon_A^2 U]W_1 = 0, \qquad [G'_r G_r - \varepsilon_A^2 U]W_2 = 0;$$

U étant la matrice unité d'ordre n. Toutes les matrices P ayant mêmes grandeurs propres sont égales. Il en est de même des matrices P′.

EXTENSION DU THÉORÈME : au cas où le nombre I d'indices impairs est différent du nombre P d'indices pairs. Dans ce cas les relations (5 *b*) restent valables. Elles permettent de ramener la diagonalisation de la matrice d'ordre I + P à celle de deux matrices carrées respectivement d'ordre I et P.

DÉMONSTRATION. — Les matrices G_r et G'_r sont rectangulaires, et les relations (5 *a*) ne déterminent pas les vecteurs W_1 et W_2.

Mais on obtient directement la première relation de (5 *b*) par exemple, en remplaçant dans (6) W_2 par sa valeur tirée de (7).

(*) Séance du 5 décembre 1962.

(1) W. MOFFITT, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 424.

(2) E. HUECKEL, *Z. Physik*, 70, 1931, p. 204 et 76, 1932, p. 628.

(3) L. PAULING et G. W. WHELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2086.

(4) I. SAMUEL, *Cahiers de Physique*, n° 118, 1960, p. 209.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Problème central limite dans le cas Markovien fini. La matrice limite n'a qu'une seule classe ergodique et pas d'état transitoire.* Note (*) de M. **Albert Hanen**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Soit P_n une suite de matrices strictement markoviennes qui tend vers P. On étudie le comportement asymptotique de l'ensemble des variables aléatoires ${}^{(n)}\xi_i(n)$, nombre de passages par l'état i en n épreuves d'un système ${}^{(n)}S$ de loi d'évolution P_n; on donne un théorème limite lorsque P a une classe ergodique et pas d'état transitoire.

1. *Matrices markoviennes.* — Soit S un système à r états possibles, dont l'évolution strictement markovienne et homogène est décrite par une matrice de transition P. On sait que les états de S se divisent en s classes ergodiques $E_1, \ldots, E_s$, et une classe τ d'états transitoires, E_i ayant d_i classes cycliques. Soit T $\left(\text{resp. } B_i,\ \underset{i}{R}\right)$ la restriction de P à $\tau \times \tau$ (resp. $\tau \times E_i$, $E_i \times E_i$). Soient $\sigma(A)$ le spectre d'un opérateur A, B (a, r) la boule centrée sur a et de rayon r. On sait que :

(a) $\lambda \in \sigma(P) \Leftrightarrow \lambda \in \sigma(T) \bigcup\limits_{i=1}^{s} \sigma\left(\underset{i}{R}\right)$.

(b) $r \in \sigma(T) \Rightarrow |r| < 1 \Rightarrow \| T^n \| < \rho^n$ pour n assez grand, $0 < \rho < 1$,

(c) $\underset{i}{R}$ a d_i valeurs propres $\underset{i}{\lambda_g}$ de module 1, qui sont simples et vérifient $\left(\underset{i}{\lambda_g}\right)^{d_i} = 1$; $\sigma\left(\underset{i}{R}\right) \subset \bar{B}(0, 1)$.

(d) Soit V_0^i la restriction à E_i de V_0, vecteur dont toutes les coordonnées valent 1. Il existe une et une seule matrice (r, r) $\underset{i}{\Pi}_i$, vérifiant :

$$\underset{i}{R}\underset{i}{\Pi} = \underset{i}{\Pi}\underset{i}{R} = \underset{i}{\Pi}, \qquad \underset{i}{\Pi} V_0^i = V_0^i;$$

toutes ses lignes sont égales au vecteur $\underset{i}{\Pi}^*$. Nous noterons l_i le nombre d'éléments de E_i.

Une matrice (r, r) $P \geqq 0$ est dite sous-markovienne si $PV_0 \leqq V_0$; un système S est alors dit lié à P si sa loi d'évolution est une extension strictement markovienne de P. Soit $\mathcal{M}$ (resp $\mathcal{M}_0$), la classe des matrices sous (resp. strictement) markoviennes.

Lemme 1. — *Soient* $P \in \mathcal{M}$, S *lié à* P, $K = \{1, 2, \ldots, r\}$, A_n *l'événement* S *reste en* K *jusqu'à l'instant n au moins*, X_k *l'état de* S *à l'instant k*, $\xi_j(n)$ *le nombre de passages de* S *par j en n épreuves.* I_E *désignant l'indicateur d'un événement* E, D_u *la matrice diagonale d'éléments* $\exp(iu_k)$, *ou* $u = (u_1, \ldots, u_r) \in C^r$, *on a*

$$E\left[\exp\left(i\left(\sum_k u_k \xi_k(n)\right)\right) I_{A_n} I_{\{X_n = j\}} / \{X_0 = i_0\}\right] = (P.D_u)^{(n)}(i_0, j).$$

La démonstration est aisée par récurrence.

On voit que si $P \in \mathfrak{M}_0$, l'étude de l'ensemble des variables aléatoires $\xi_i(n)$ se ramène à celle de $(P.D_u)^{(n)}V_0$. On est réduit aisément au cas où $s = 1$ et $\tau = \emptyset$. On montre alors que l'élément aléatoire multidimensionnel $[\xi_i(n) - n\Pi_i^*]\frac{1}{\sqrt{n}}$ converge en loi vers un élément aléatoire laplacien, d'ordre $\leq r - d_1$, où d_1 est le nombre de classes cycliques, dont on calcule la fonction caractéristique Φ [(3), (5), (7)].

2. *Problème central limite.* — Soit ${}^{(n)}S$ une suite de systèmes à r états possibles ayant P_n pour lois d'évolution. Nous supposerons que $P_n \to P$ et étudierons le comportement asymptotique de l'ensemble des variables aléatoires ${}^{(n)}\xi_i(n)$, nombre de passages de ${}^{(n)}S$ par i en n épreuves. L'étude des lois marginales se trouve faite en partie dans [(1), (4), (6)].

Soit P_n une suite de matrices $(r', r') \in \mathfrak{M}$, qui tend vers $P \in \mathfrak{M}_0$. $P_n \in \mathfrak{M}_{r'}^1$, (resp. $\mathfrak{M}_{r'}^2$) $\Leftrightarrow$ pour P, $\tau = \emptyset$ et $s = 1$ (resp. $\tau = \emptyset$ et $s > 1$).

De telles suites interviennent en prenant, dans notre problème, les restrictions de P_n à $E_i \times E_i \left(\text{resp. } E \times E, \text{ où } E = \bigcup_{i=1}^{s} E_i\right)$. On étudie alors des expressions de la forme :

$$(P_n . D_{u_n})^{\mu_n}(i, j), \qquad \text{où } \mu_n = nw \,(\text{resp. } nt) + O(1), \qquad w, t \in R^+, \quad u_n \to 0.$$

Le lemme 1 en donne l'interprétation probabiliste.

THÉORÈME 1. — *Soient* $P_n \in \mathfrak{M}_{r'}^1$, λ_g *(resp.* r_i*), les valeurs propres de* P *de module* 1 *(resp.* < 1*).* $\forall \varepsilon > 0$, $\exists N(\varepsilon)$, $\eta(\varepsilon)$ *tels que* $n > N(\varepsilon)$, $\| u \| < \eta(\varepsilon) \Rightarrow$.

1° $B(\lambda_g, \varepsilon)$ *[resp.* $B(r_i, \varepsilon)$*]* $\supset \lambda_{g,n,u} \in \sigma(P_n . D_u)$ *[resp.* $\sigma_{i,n,u} \subset \sigma(P_n . D_u)$*]. Ces boules sont disjointes et leur réunion contient* $\sigma(P_n . D_u)$.

2° *Si* $E(\rho)$ *désigne le projecteur correspondant à une partie* ρ *du spectre d'un opérateur, alors* $E(\lambda_g)$ *et* $E(\lambda_{g,n,u})$ *[resp.* $E(r_i)$ *et* $E(\sigma_{i,n,u})$*] ont même dimension, sont distants en norme d'au plus* ε, *et* $u \to E(\lambda_{g,n,u})$, $u \to E(\sigma_{i,n,u})$, $u \to \lambda_{g,n,u}$ *sont des applications analytiques. On peut écrire*

$$(P_n . D_u)^{\mu_n} = \sum_{g=0}^{d_1 - 1} (\lambda_{g,n,u})^{\mu_n} E(\lambda_{g,n,u}) + A(n, u),$$

où

$$\| A(n, u) \| \leq M\rho^{\mu_n}, \qquad 0 < \rho < 1.$$

La démonstration résulte d'une étude de perturbation de spectre [(2), (3)].

COROLLAIRE 1 :

$$(1) \qquad (P_n . D_{u_n})^{\mu_n} V_0 - (\lambda_{0,n,u_n})^{\mu_n} V_0 \to 0,$$

$$(2) \qquad (P_n . D_{u_n})^{k_n d + r} - \sum_{g=0}^{d_1 - 1} (\lambda_g)^r (\lambda_{g,n,u_n})^{k'_n d} E(\lambda_g) \to 0,$$

où

$$u_n \to 0, \qquad k'_n = k_n + O(1), \qquad d = k\, d_1 \qquad (k \text{ entier} > 0).$$

THÉORÈME 2. — *Si les hypothèses du théorème 1 sont satisfaites et si* $n(1-\lambda_{0,n}) \to s$, $\lambda_{0,n}$ *étant la valeur propre maximale de* P_n, $\geqslant 0$, *alors*

$$(a) \qquad \left(P_n . D_{\frac{u}{n}}\right)^{\mu_n} V_0 \to \exp[(-s + i\langle u, \Pi^* \rangle) w] V_0,$$

$$(b) \qquad \left(P_n . D_{\frac{u}{\sqrt{n}}}\right)^{\mu_n} V_0 \exp\left(-i\langle u, \Pi_n^* \rangle \frac{1}{\lambda_{0,n}} \sqrt{n}\, w\right) \to \exp(-sw)\, \Phi(uw),$$

où Φ *et* Π^* *sont relatifs à* P, Π_n^* *est le vecteur* $(1/i)[(\partial/\partial v_k)\lambda_{0,n,v}]_{v=0}$, $\langle\ \rangle$ = *produit scalaire usuel.*

La démonstration résulte du corollaire 1 et de l'analyticité de $\lambda_{0,n,v}$ au voisinage de 0; un développement limité donne le résultat, dont l'interprétation probabiliste résulte du lemme 1.

Si $P_n \in \mathfrak{M}_r^1 \cap \mathfrak{M}_0$, $\lambda_{0,n} \equiv 1$, $s \equiv 0$ et l'on a le

THÉORÈME 3. — *Lorsque* $P_n \in \mathfrak{M}_r^1 \cap \mathfrak{M}_0$, *l'ensemble des variables aléatoires* $({}^{(n)}\xi_i(n) - n\Pi_1^*) \times \frac{1}{\sqrt{n}}$ *converge en loi vers l'élément aléatoire ayant* Φ *pour fonction caractéristique.*

(*) Séance du 12 novembre 1962.

MÉCANIQUE DES MILIEUX CONTINUS. — *Sur l'unicité de la solution du système d'équations d'une classe du corps ayant des propriétés rhéologiques linéaires.* Note (*) de M. **Mircea Predeleanu**, présentée par M. Henri Villat.

Dans cette Note on donne un théorème d'unicité de la solution du premier problème aux limites du système d'équation d'une classe de corps ayant des propriétés rhéologiques linéaires.

Soit V + S une région régulière (¹) de l'espace R^3 remplie par un milieu homogène et isotrope, caractérisé par l'équation rhéologique d'état suivante :

$$(1)\qquad s_{ik}(x, t) = 2\left[G(t)\, e_{ik}(x, t) - \int_0^t \frac{\partial \mathcal{G}(\tau, t)}{\partial \tau} e_{ik}(x, \tau)\, d\tau\right];$$

$$(2)\qquad \sigma_{ii}(x, t) = 3K(t)[\varepsilon_{ii}(x, t) - 3\alpha T(x, t)] - 3\int_0^t \frac{\partial \mathcal{K}(\tau, t)}{\partial \tau}[\varepsilon_{ii}(x, \tau) - 3\alpha T(x, \tau)]\, d\tau,$$

où $s_{ik}(x, t)$, $e_{ik}(x, t)$ sont respectivement les déviateurs du tenseur-tension $\sigma_{ik}(x, t)$ et du tenseur-déformation $\varepsilon_{ik}(x, t)$. Les fonctions $\mathcal{G}(\tau, t)$, $\mathcal{K}(\tau, t)$ de classe C^1, à valeurs finies dans R_+ sont les fonctions de relaxation pour le cisaillement pur et pour la déformation volumétrique; $G(t) = \mathcal{G}(t, t)$ et $K(t) = \mathcal{K}(t, t)$ désignent respectivement les modules d'élasticité instantanée. $T(x, t)$ représente le champ thermique non stationnaire indépendant de la déformation du corps; α est le coefficient d'expansion thermique. On suppose que pour $t \leq 0$ le corps est libre de tensions.

Dans ce qui suit, on considère la classe des corps du type (1), (2) définie par la relation suivante entre les fonctions de relaxation :

$$(3)\qquad \mathcal{K}(\tau, t) = c_0 \mathcal{G}(\tau, t) \qquad (c_0,\ \text{constante positive}).$$

La relation (3) implique l'invariance par rapport au temps du coefficient de contraction latérale (Poisson), propriété déterminée expérimentalement pour quelques matériaux [le béton, par exemple (²)]. Au point de vue analytique, la classe des corps définie rhéologiquement par les équations (1)-(3), présente aussi de l'intérêt parce que d'après (³) et (⁴) les solutions des problèmes de l'équilibre quasi statique peuvent être construites facilement en utilisant exclusivement l'analogue élastique.

Cette Note traite de l'unicité de la solution du premier problème aux limites (problème de Dirichlet) pour un corps de cette classe soumis, d'une part, à l'influence du champ thermique non stationnaire $T(x, t)$ et d'autre part à un système de forces massiques $\mathbf{F}[(x, t)$.

Dans ce cas une telle solution doit satisfaire aux équations suivantes :

$$(4)\qquad \left\{\begin{aligned} & G(t)\,\mathbf{Lu}(x, t) - \int_0^t \frac{\partial \mathcal{G}(\tau, t)}{\partial \tau} \mathbf{Lu}(x, \tau)\, d\tau \\ & \quad = \mathbf{F}(x, t) + 3\alpha c_0 \left[G(t)\,\nabla T(x, t) - \int_0^t \frac{\partial \mathcal{G}(\tau, t)}{\partial \tau} \nabla T(x, \tau)\right] d\tau \\ & \qquad\qquad \text{dans } V \qquad (0 < t < \infty), \end{aligned}\right.$$

(5) $$\mathbf{u}(x, t) = \mathbf{f}(x, t) \quad \text{sur S}, \qquad (0 < t < \infty),$$

où

(6) $$\mathbf{Lu} = \nabla^2\mathbf{u} + \left(c_0 + \frac{1}{3}\right)\nabla\nabla.\mathbf{u}.$$

THÉORÈME. — *Soit* V + S *une région régulière de l'espace de frontière* S; *il existe tout au plus une solution* $\mathbf{u}(x, t)$ *de classe* C^2 *dans* R^3 $(0 < t < \infty)$ *avec* $\mathbf{Lu}$ *continue en* $t \in R_+$ (*pour tout* $x \in V$) *qui vérifie les équations* (4) *et* (5).

Démonstration. — Les équations (4) et (5) étant linéaires il suffit de montrer que

(7) $$G(t)\,\mathbf{Lu}(x, t) - \int_0^t \frac{\partial \mathcal{G}(\tau, t)}{\partial \tau}\,\mathbf{Lu}(x, \tau)\,d\tau = 0 \quad \text{dans V} \qquad (0 < t < \infty)$$

et

(8) $$\mathbf{u}(x, t) = 0 \quad \text{sur S} \qquad (0 < t < \infty),$$

implique

(9) $$\mathbf{u}(x, t) = 0 \quad \text{dans V} \qquad (0 < t < \infty).$$

En effet l'équation intégrale homogène (7) du type Volterra en $\mathbf{Lu}$ n'admet que la solution continue [5] :

(10) $$\mathbf{Lu} = 0 \quad \text{dans V} \qquad (0 < t < \infty).$$

Mais (8) et (10) dans les conditions de régularité du domaine V + S et de la fonction $\mathbf{u}(x, t)$ entraîne [6]

(11) $$\int_V \left[(\nabla \times \mathbf{u})^2 + \left(c_0 + \frac{4}{3}\right)(\nabla.\mathbf{u})^2\right] dV = 0.$$

Mais c_0 étant > 0, la fonction sous le signe d'intégration est continue et positive d'où $\nabla^2\mathbf{u} = 0$ dans V. D'autre part, $\mathbf{u} = 0$ sur S par hypothèse, donc $\mathbf{u} = 0$ dans V.

Remarque. — Les conditions de régularité imposées au théorème précédent peuvent être évidemment affaiblies en tenant compte surtout du fait que l'opérateur $\mathbf{Lu}$ est fortement elliptique au sens de Vishik [7]. Dans ce cas on peut démontrer l'existence d'une solution unique des équations (4), (5), dans l'espace $W_2^{(1)}(V, \langle 0, \tau \rangle)$ des transformations de l'intervalle $\langle 0, \tau \rangle$ en l'espace $W_2^{(1)}(V)$ de Sobolef pour presque chaque t de $\langle 0, \tau \rangle$.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) Le terme « région régulière de l'espace » est utilisé au sens de O. D. KELLOGG, *Foundations of Potential Theorie*, Berlin, 1929.

(2) O. C. ZIENKIEWICZ, *J. Amer. Concrete Inst.*, 58, 1961, p. 383.

(3) M. PREDELEANU, *Dissertation*, Bucarest, 1961.

(4) M. PREDELEANU, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, Ser. Sci. Tech., 9, 1961, p. 517.

(5) V. VOLTERRA, *Théorie générale des fonctionnelles*, Paris, 1936.

(6) R. J. DUFFIN et W. NOLL, *Arch. Rational Mech. Anal.*, 2, 1958, p. 191.

(7) M. I. VISHIK, *Math. Sbornik*, 29, 1951, p. 617.

AÉRODYNAMIQUE. — *Étude par analogie rhéoélectrique de l'aérodynamique de surfaces portantes déformables de faible allongement.* Note (*) de M. **Rudolf Jenny**, présentée par M. Henri Villat.

1. Considérons une voile portante en delta, formée d'une membrane mince parfaitement souple, développable et inextensible, soutenue par deux ou trois rives latérales ou médiane radialement articulées à la pointe. L'aile peu cambrée étant placée sous faible incidence dans un fluide incompressible en écoulement uniforme de vitesse U parallèle à Ox, les hypothèses de linéarisation des équations du mouvement sont satisfaites, et l'on s'attache à la détermination du potentiel harmonique φ des vitesses de perturbation; on admet de plus que, dans le cas d'un faible allongement (angle d'ouverture de l'aile 2γ petit), les variations de vitesse dans le sens de l'écoulement général sont négligeables par rapport à celles des écoulements transversaux, dont le potentiel est alors, dans chaque plan $x =$ Cte, une fonction harmonique des variables y et z, régulière à l'infini, impaire en z, discontinue sur le segment de l'axe des y représentant la section transversale de la voile et définie par des conditions aux limites à préciser sur ce segment. Du fait de la forme conique de l'aile sous charge, les écoulements dans les différents plans transversaux sont homothétiques entre eux, le potentiel φ ayant la structure simple, rencontrée dans les mouvements coniques,

$$\varphi(x, y, z) = \mathrm{U}x\psi(\mathrm{Y}, \mathrm{Z}), \qquad y = x\mathrm{Y}, \qquad z = x\mathrm{Z}.$$

2. *Équilibre mécanique de la voile.* — Si nous désignons par T_1, T_2, T_{12} les forces de membrane dans l'aile, rapportée à un système de coordonnées curvilignes orthogonales d'abscisses s_1, s_2 et par δp la différence de pression entre l'intrados et l'extrados de la surface, l'équilibre des forces agissant sur un élément dans les directions normale et tangentielles s'écrit

$$(1)\qquad \frac{T_1}{R_1} + \frac{T_2}{R_2} - 2\frac{T_{12}}{R_g} = -\delta p \sim \pm 2\rho \mathrm{U}\varphi'_x(x, y, \pm 0),$$

$$(2)\qquad \frac{dT_1}{ds_1} + \frac{dT_{12}}{ds_2} + \frac{T_1 - T_2}{G_2} - 2\frac{T_{12}}{G_1} = 0, \qquad \frac{dT_{12}}{ds_1} + \frac{dT_2}{ds_2} + 2\frac{T_{12}}{G_2} = 0,$$

où G_1, G_2 sont les rayons de courbure géodésique, R_1, R_2 les rayons de courbure normale, R_g le rayon de torsion géodésique et ρ la masse spécifique du fluide; ces équations doivent être traitées conjointement avec le problème d'aérodynamique dans la recherche des pressions sur l'aile, de sa forme et des tensions en chacun de ses points. Dans les conditions de linéarisation envisagées, la surface portante conique, voisine du secteur de xOy intérieur aux rives extrêmes, a un rayon G_1 très grand et un rayon G_2 voisin de

la distance r au sommet du delta; les équations (2) se réduisent alors à celles de l'élasticité plane, écrites en coordonnées polaires :

$$\frac{dT_r}{dr}+\frac{dT_{r\theta}}{r\,d\theta}+\frac{T_r-T_\theta}{r}=0,\qquad \frac{dT_\theta}{r\,d\theta}+\frac{dT_{r\theta}}{dr}+\frac{2T_{r\theta}}{r}=0. \tag{3}$$

L'équation (1) prend, d'autre part, la forme simple $T_\theta=-R_\theta\,\delta p$, où la charge δp, proportionnelle à la dérivée φ'_x du potentiel de perturbation, reste constante sur chaque génératrice de la surface. Le rayon de courbure R_θ dans le plan yOz étant proportionnel au rayon vecteur r, il faut admettre qu'il en est de même pour la tension T_θ, et l'on posera $T_\theta=\tau r$. Les équations (3) donnent alors :

$$T_\theta=\tau r,\qquad T_r=\frac{\tau}{2}\left(r-\frac{X^2}{r}\right),\qquad T_{r\theta}=\tau\left(\frac{1}{r^2}-\frac{1}{X^2}\right), \tag{4}$$

où X est la valeur de r au bord de fuite, supposé libre et circulaire, de la voile. Pour les petits angles d'ouverture du delta, on peut, de plus, confondre r et x, $r\theta$ et y.

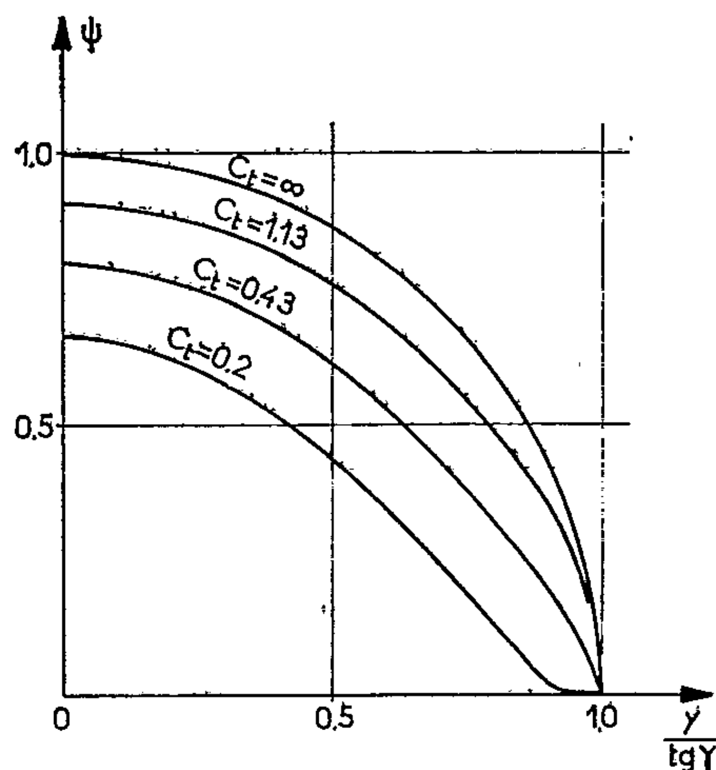


Fig. 1.

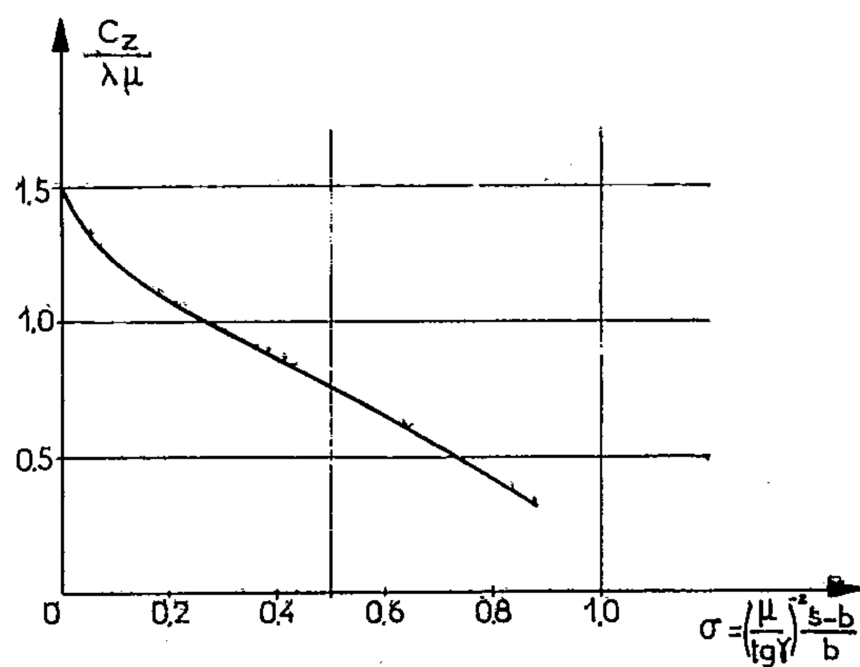


Fig. 2.

3. *Conditions aux limites.* — Si $Z=f(Y)$ représente la forme d'équilibre de la voile, supposée dans la suite symétrique par rapport à l'axe des Z du plan YZ, la condition de glissement du fluide à la surface et l'équation d'équilibre normal (1) s'écrivent, en coordonnées coniques :

$$\psi'_Z(Y,\pm 0)=f-Yf',\qquad \tau f''=\mp 2\rho U^2(\psi-Y\psi'_Y)_{Z=\pm 0}. \tag{5}$$

L'élimination de f'' entre ces deux équations donne, sur la coupure figurant le contour linéarisé de l'aile dans le plan YZ,

$$-C_t\psi''_{ZY}(Y,\pm 0)=\pm Y(\psi-Y\psi'_Y)_{Z=\pm 0},\qquad \rho U^2 C_t=\tau,\qquad |Y|\leqq \operatorname{tg}\gamma, \tag{6}$$

soit, en intégrant le long de l'axe Y et en limitant l'écriture à la condition d'extrados,

$$-C_t\psi'_Z(Y)=Y^2\psi-3\int_0^Y Y\psi\,dY-C_t\psi'_Z(0),\qquad Z=+0. \tag{7}$$

Les propriétés déjà indiquées de symétrie et de régularité de ψ permettent d'en limiter l'étude au premier quadrant du plan YZ; la dérivée ψ'_Y est nulle sur l'axe Z, tandis qu'en dehors du segment (o, tg γ), ψ est nul sur l'axe Y. La condition homogène (7) ne définit ψ qu'à un facteur arbitraire près, et il est commode de fixer la dérivée $\psi'_Z(0)$, qui joue le rôle de constante d'échelle, à la valeur $-C_t^{-1}$.

4. *Solution analogique.* — La représentation analogique d'une fonction harmonique plane est obtenue usuellement au moyen d'un bassin ou d'un réseau de résistances; la seule particularité du problème actuel provient de la forme insolite de la condition (7), dont le réglage direct n'est pas simple. Une méthode aisée consiste à utiliser une alimentation par grandes résistances des électrodes figuratives de la coupure, dispositif approprié à la résolution des problèmes de Neumann, et à procéder à des approximations successives portant sur le second membre de la condition aux limites : alimentant le réseau selon une première loi arbitraire, mais vraisemblable, d'intensités ψ'_{Z0}, on mesure sur la coupure une répartition ψ_0 qui, introduite numériquement dans les opérations du deuxième membre de (7), fournit une nouvelle loi d'intensités ψ'_{Z1}, etc. Ces itérations sont poursuivies jusqu'à ce que (7) soit satisfaite dans les limites de précision de lecture du dispositif analogique ; en fait, la convergence s'obtient rapidement quel que soit le paramètre de tension C_t. La figure 1 donne des répartitions de ψ en envergure pour différentes valeurs de C_t.

La forme de la voile, déduite de la condition de glissement, s'écrit

$$f = -\frac{\alpha_R Y}{\operatorname{tg}\gamma} + \mu Y \int_{\operatorname{tg}\gamma}^{Y} \frac{\psi'_Z}{Y^2}\, dY,$$

en dépendance linéaire du paramètre μ, facteur général d'affinité portant sur la solution particulière ψ précédente, et de la constante d'intégration α_R, angle d'incidence arbitraire des rives latérales sur l'écoulement général. Les efforts de portance se calculent par

$$\frac{C_z}{\lambda\mu} = \frac{2}{\operatorname{tg}^2\gamma} \int_0^{\operatorname{tg}\gamma} \psi\, dY, \qquad \sigma = \left(\frac{\mu}{\operatorname{tg}\gamma}\right)^{-2} \frac{s-b}{b},$$

λ étant l'allongement de l'aile, s la longueur développée d'une section de la voile, b sa corde en charge. La figure 2 montre la variation de $C_z/\lambda\mu$ en fonction du paramètre σ.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(*Centre de Calcul analogique*
du Centre National de la Recherche Scientifique.)

HYDRAULIQUE. — *Répartition du débit le long d'un déversoir disposé latéralement sur un canal dans le cas où l'ouvrage évacue la totalité du débit.* Note (*) de MM. **Jean Nougaro** et **Maurice Saiz**, transmise par M. Léopold Escande.

Les auteurs proposent deux méthodes théoriques pour déterminer la répartition du débit le long d'un déversoir latéral. Une étude expérimentale leur permet de définir une hauteur caractéristique pour le calcul du débit déversé par l'ouvrage.

Dans une section transversale du canal et normale au déversoir, nous appellerons H le tirant d'eau moyen au-dessus du fond, h la charge, Q le débit, et V la vitesse moyenne. Les éléments des sections situées à l'amont du déversoir sont caractérisés par l'indice o, tandis que ceux des sections à l'aval de l'ouvrage le sont par l'indice u. X est l'axe parallèle à la direction générale de l'écoulement et Q_V le débit évacué par le déversoir.

Nous exposerons successivement une méthode graphique, puis une méthode analytique pour la détermination du débit déversé.

Méthode graphique. — Nous supposerons que l'énergie (E) est constante le long du déversoir et que la charge varie linéairement le long de l'ouvrage.

Les courbes (*fig.* 1), $H = F_0(Q)$ (courbe a) et $H = F_1(X)$ (courbe b) permettent de tracer la courbe c, $Q_V = F_2(X)$.

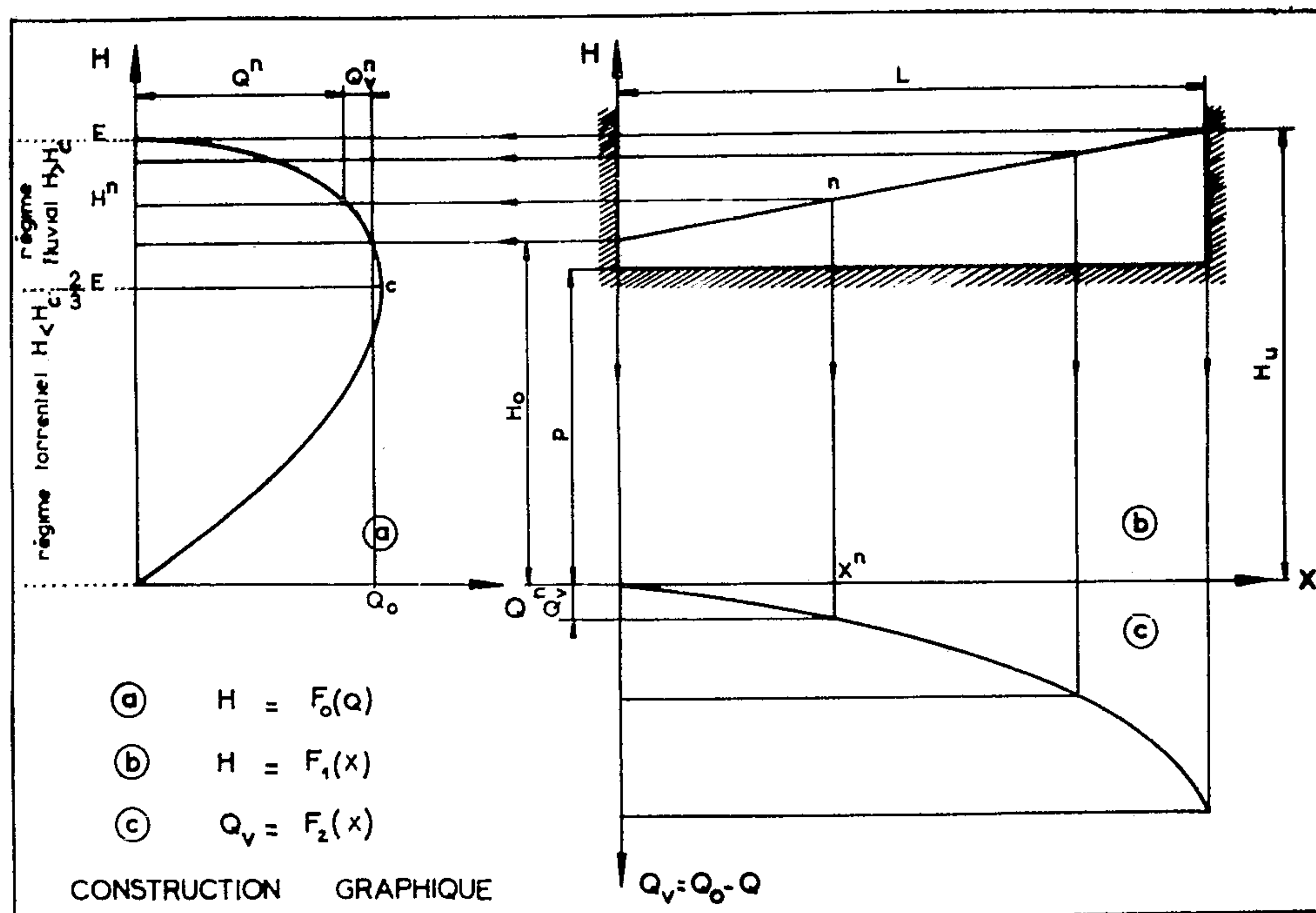


Fig. 1.

Considérons un point d'abscisse X^n, il lui correspond sur la courbe de remous le point d'ordonnée H^n. Avec ce tirant d'eau, il s'écoule dans le canal le débit Q^n. Le débit évacué par le déversoir à l'abscisse X^n est donc égal à $Q_0 - Q^n = Q_V^n$.

Point par point, il est alors possible de tracer la courbe c, $Q_V = F_2(X)$.

Précisons que cette construction graphique est applicable dans le cas où le déversoir n'évacue pas la totalité du débit.

Méthode analytique. — Nous supposerons dans ce cas que la charge le long du déversoir varie linéairement et que le coefficient de débit est constant pour un débit évacué donné le long du déversoir.

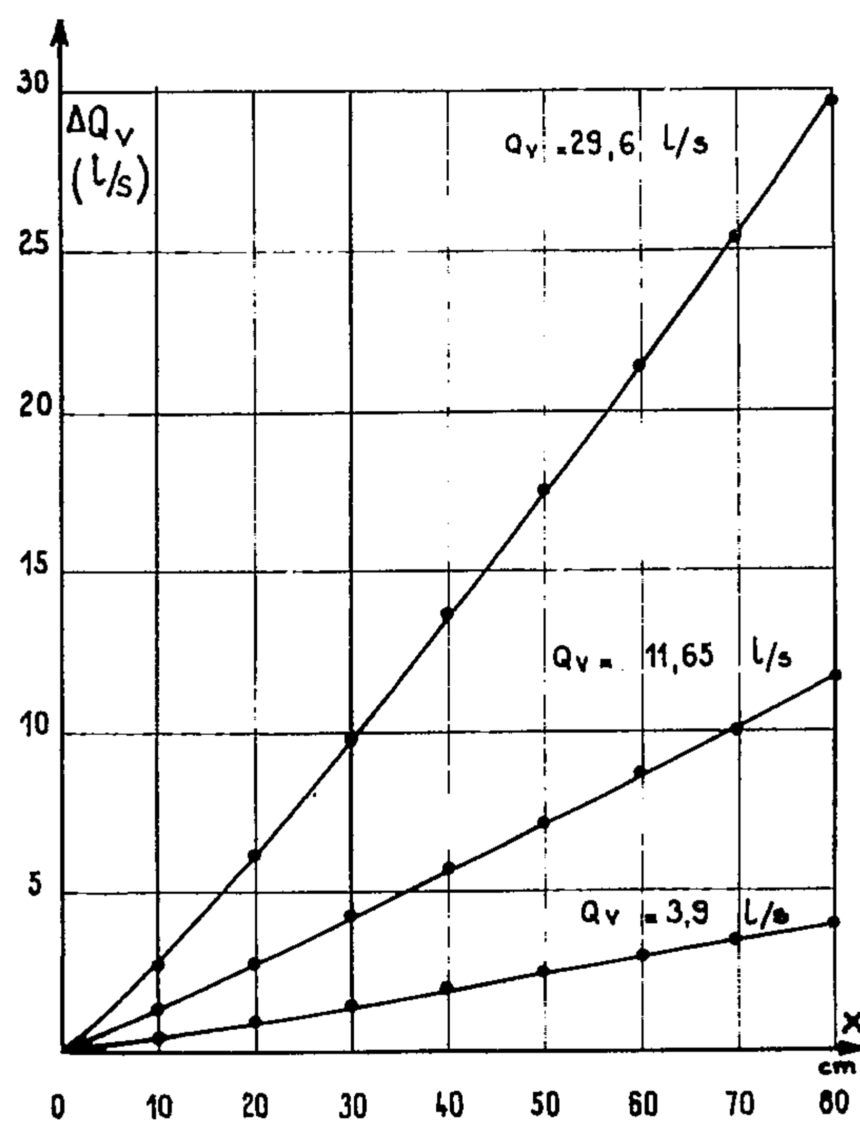


Fig. 2.

La charge h en un point d'abscisse X peut s'écrire dans ces conditions :

$$h = h_0 + \frac{h_u - h_0}{L} X,$$

le débit partiel sur la longueur dX est alors

$$dQ = mh\sqrt{2gh}\,dX.$$

Compte tenu de la première relation et de la condition aux limites $Q_V = 0$, pour $X = 0$ nous avons

$$Q_V = \frac{2}{5}\frac{mL\sqrt{2g}}{h_u - h_0}\left[\left(h_0 + \frac{h_u - h_0}{L} X\right)^{\frac{5}{2}} - h_0^{\frac{5}{2}}\right].$$

Cette relation prend la forme indéterminée o/o pour $h_u \to h_0$. La limite a pour valeur

$$Q_{V_{(h_u = h_0)}} = m \sqrt{2g}\, h_0^{\frac{3}{2}} X.$$

Plusieurs expériences ont été effectuées pour vérifier cette relation. La figure 2 nous montre la répartition du débit le long d'un déversoir latéral pour diverses valeurs du débit évacué. On constate une concordance parfaite entre les résultats théoriques et les valeurs expérimentales.

Cette étude expérimentale nous a conduits à supposer l'existence d'une section située au voisinage du milieu du déversoir, section dans laquelle le débit relatif est égal à un débit élémentaire moyen $\bar{q}$, quel que soit le débit évacué par le déversoir

$$\bar{q} = \frac{1}{L} \int_0^L q(x)\, dx,$$

q étant le débit qui s'écoule dans une bande de largeur égale à dx.

Ce résultat important nous a conduits à définir comme hauteur caractéristique du déversement, la hauteur h^* au milieu du déversoir. Ainsi le débit total Q_V évacué par un déversoir de longueur L peut être exprimé par une relation du type

$$Q_V = m^* L h^* \sqrt{2gh^*}.$$

(*) Séance du 17 décembre 1962.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Remarques sur l'intégration approchée des équations de l'équilibre limite plan des milieux cohérents et pesants.* Note (*) de MM. **Julien Kravtchenko** et **Robert Sibille**, présentée par M. Albert Caquot.

La répartition des contraintes d'un état d'équilibre limite plan des milieux cohérents, isotropes, homogènes, pesants est décrite par le système d'équations aux dérivées partielles [*cf.* ([1]) pour les notations],

$$(1)\quad \begin{cases} (1+\sin\rho\cos 2\varphi)\dfrac{\partial\sigma}{\partial x}+\sin\rho\sin 2\varphi\dfrac{\partial\sigma}{\partial y}-2\sigma\sin\rho\sin 2\varphi\dfrac{\partial\varphi}{\partial x}+2\sigma\sin\rho\cos 2\varphi\dfrac{\partial\varphi}{\partial y}=1,\\ \sin\rho\sin 2\varphi\dfrac{\partial\sigma}{\partial x}+(1-\sin\rho\cos 2\varphi)\dfrac{\partial\sigma}{\partial y}+2\sigma\sin\rho\cos 2\varphi\dfrac{\partial\varphi}{\partial x}+2\sigma\sin\rho\sin 2\varphi\dfrac{\partial\varphi}{\partial y}=0,\end{cases}$$

qu'on peut, avec Sokolowski, ramener à la forme

$$(2)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial\xi}{\partial x}+\operatorname{tg}(\varphi+\mu)\dfrac{\partial\xi}{\partial y}=\dfrac{-\sin(\varphi-\mu)}{2\sigma\cos 2\mu\cos(\varphi+\mu)},\\ \dfrac{\partial\eta}{\partial x}+\operatorname{tg}(\varphi-\mu)\dfrac{\partial\eta}{\partial y}=\dfrac{\sin(\varphi+\mu)}{2\sigma\cos 2\mu\cos(\varphi-\mu)},\end{cases}$$

où les coordonnées rectangulaires x, y du point courant M (Ox étant vertical descendant) et les inconnues $\xi(x, y)$, $\eta(x, y)$ ou $\sigma(x, y)$ et $\varphi(x, y)$ sont adimensionnelles.

Sauf cas exceptionnels, les problèmes aux limites qui se posent, en pratique, relativement à (1), ne peuvent être abordés que par des méthodes numériques; or, celles-ci exigent la mise en œuvre de moyens de calcul lourds et onéreux.

Il nous a, dès lors, paru intéressant de faire observer que les développements limites de Cauchy-Kowalevska donnent souvent d'excellentes solutions approchées, valables dans toute la profondeur utile à l'ingénieur, de beaucoup de problèmes concrets. Les polynomes du quatrième degré et même de degré inférieur suffisent en général.

La mise en œuvre de la méthode, banale dans le cas des données régulières, exige quelques précautions lorsque la solution comporte des lignes singulières.

La justification rigoureuse des résultats numériques exigerait :

1° l'explicitation du rayon de convergence des développements de Taylor utilisés;

2° l'évaluation du reste de la série en un point donné du massif.

Or les méthodes usuelles (par exemple la méthode des majorantes) ne fournissent que des estimations grossières qui ne rendent pas compte de la précision effectivement atteinte. Dans l'état actuel de la méthode, nous n'avons pu que reconnaître la précision obtenue en procédant à de multiples tests de contrôle : nos solutions approchées coïncident bien avec les résultats

numériques disponibles. On trouvera ci-dessous de brèves indications relatives à deux problèmes classiques : les conclusions explicites seront données ultérieurement.

1. *Problème de Cauchy régulier.* — Supposons connue la répartition des charges appliquées au massif, le long de l'arc de courbe $\widehat{OA} = \Gamma$ appartenant à la frontière du massif (*fig.* 1). Alors σ et φ (ou ξ et η) sont connues sur Γ et la solution de (1) est entièrement déterminée dans le domaine OAC limité par Γ et les caractéristiques OC et AC, de familles différentes.

Dans la plupart des cas pratiques, Γ est un segment de droite sur lequel φ est constant et σ varie linéairement avec l'abscisse. La solution correspondante de (1) est alors analytique et régulière dans OAC. On constate que si $OA \leqq 2$, les caractéristiques de (1), dans OAC, diffèrent peu des quartiques, et mêmes des cubiques. Pour ξ et η le développement de Cauchy du quatrième degré diffère de la solution numérique de 5 % aux points les plus éloignés de A (résultat inédit de M. Dembicki qui a indiqué un procédé pour traiter le cas où $OA > 2$).

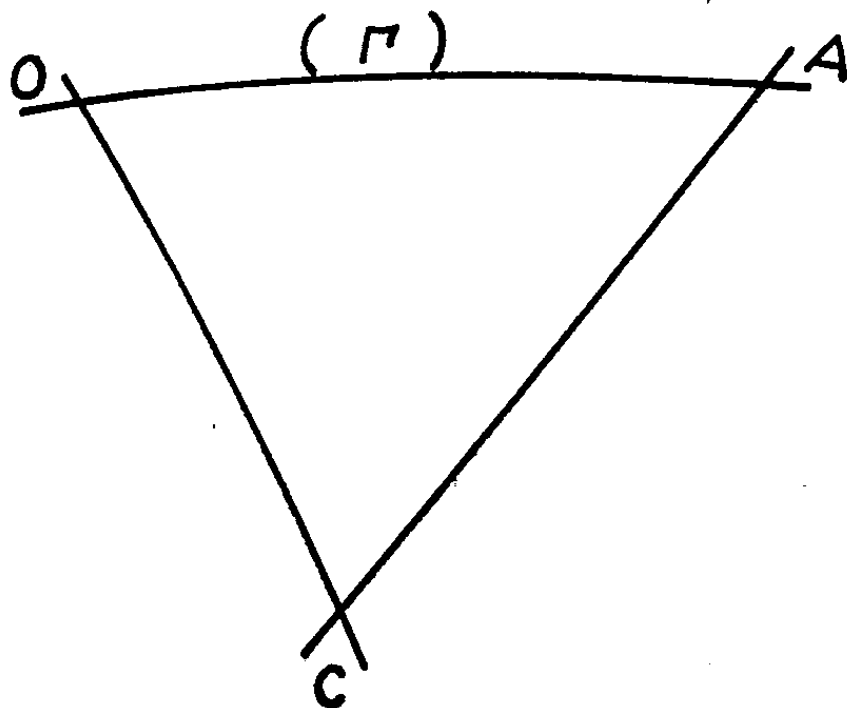


Fig. 1.

2. *Singularité de Prandtl.* — On se propose d'étudier la solution de (2) telle que toutes les caractéristiques de la première famille (pour fixer les idées) passent par O. Il est commode de passer aux coordonnées polaires r, θ; (2) s'écrit alors

$$(3)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial\xi}{\partial r}(\cos\theta + \sin\theta\,\mathrm{tg}(\varphi+\mu)) + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial\xi}{\partial\theta}(\cos\theta\,\mathrm{tg}(\varphi+\mu) - \sin\theta) = \dfrac{-\sin(\varphi-\mu)}{2\sigma\sin\rho\cos(\varphi+\mu)}, \\ \dfrac{\partial\eta}{\partial r}(\cos\theta + \sin\theta\,\mathrm{tg}(\varphi-\mu)) + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial\eta}{\partial\theta}(\cos\theta\,\mathrm{tg}(\varphi-\mu) - \sin\theta) = \dfrac{\sin(\varphi+\mu)}{2\sigma\sin\rho\cos(\varphi-\mu)}. \end{cases}$$

A l'origine, les coefficients de (3) ne sont pas réguliers. Néanmoins, nous avons montré (point admis jusqu'ici sans démonstration) que (3) possède une solution analytique et régulière dans le voisinage du segment O_1O_2 du plan r, θ (*fig.* 2) :

$$O_1 : \quad (\theta = \theta_1;\ r = 0), \qquad O_2 : \quad (\theta = \theta_2;\ r = 0),$$

telle que

$$\eta(0, \theta) = \eta_0 = \text{Cte},$$
$$\xi(0, r) = \eta_0 + 2\theta - 2\mu \quad \text{pour} \quad \theta_2 < \theta < \theta_1,$$

en sorte que ce segment est une caractéristique de (3) de la deuxième famille.

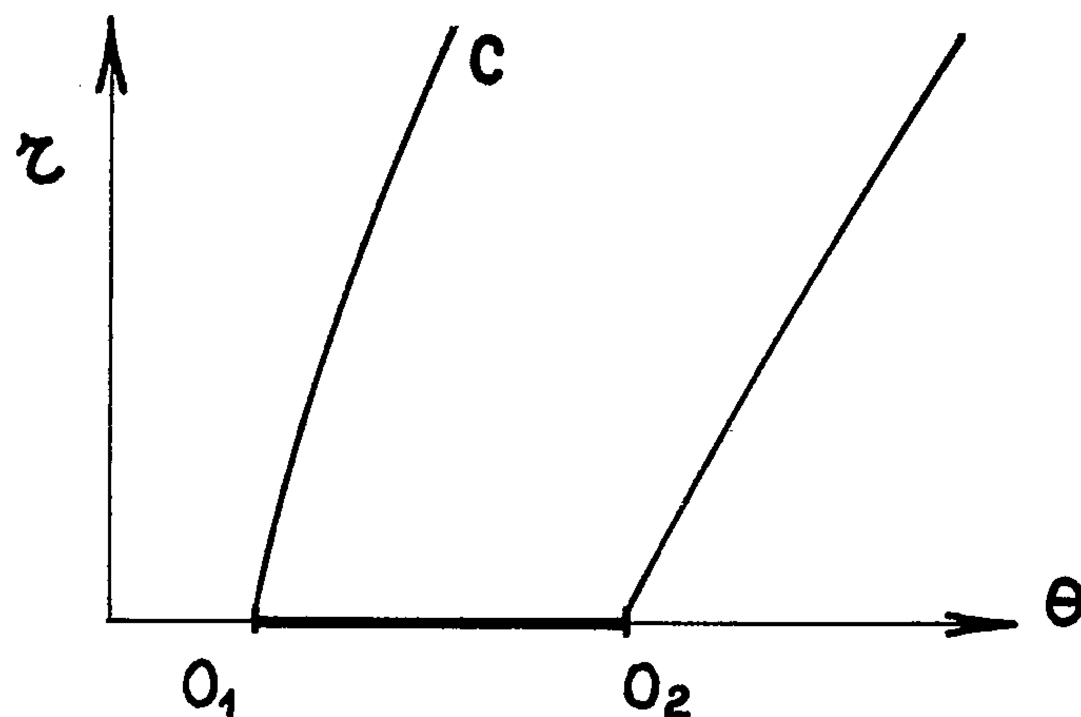


Fig. 2.

Or dans les cas pratiques on se donne la caractéristique O_1C le long de laquelle η et ξ sont connus. De plus, ces données frontières sont susceptibles de représentations analytiques très simples. ξ et η sont donc connus sur deux caractéristiques analytiques O_1O_2 et O_1C. On est ramené au problème classique de Cauchy de deuxième espèce. On sait former le développement limité de la solution dans le voisinage de O_1. Si $|\theta_1 - \theta_2| < 1$ rad, on obtient une approximation de l'ordre de 5 % avec des polynomes du troisième degré.

Comme l'a montré M. Dembicki (dans des travaux encore inédits) le procédé dont on vient de décrire le principe s'applique à beaucoup d'autres problèmes : murs de soutènement, coin en milieu pulvérulent, etc.

(*) Séance du 5 novembre 1962.

(1) V. V. Sokolovski, *Statics of Soil Media*, Butterworths Scientific Publications, London, 1960, p. 10 à 17.

(Laboratoire de Mécanique des Fluides, Grenoble.)

RELATIVITÉ. — *Le tenseur impulsion-énergie de Møller obtenu par l'application de la théorie affine de Schrödinger à la Relativité générale.* Note de M. **Dang-Vu-Huyen**, présentée par M. Louis de Broglie.

En Relativité générale, pour obtenir les identités de conservation et le tenseur impulsion-énergie total d'un champ gravitationnel on utilise les deux densités lagrangiennes suivantes :

$$\mathcal{L} = \sqrt{-g}\,g^{\mu\nu}\left(\begin{Bmatrix}\rho\\ \mu\nu\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}\sigma\\ \rho\sigma\end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix}\sigma\\ \mu\rho\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}\rho\\ \sigma\nu\end{Bmatrix}\right), \tag{1}$$

$$\mathcal{R} = \sqrt{-g}\,g^{\mu\nu}\,R_{\mu\nu}, \tag{2}$$

où $R_{\mu\nu}$ est le tenseur de Ricci.

La densité $\mathcal{L}$ est une fonction de la métrique et de ses dérivées premières seulement. Le principe variationnel appliqué à $\mathcal{L}$ nous donne le pseudo-tenseur impulsion-énergie d'Einstein [1]

$$\partial_\rho\,\theta_\mu{}^\rho = 0, \qquad \theta_\mu{}^\rho = \partial_\sigma s_\mu^{\rho\sigma}, \tag{3}$$

avec

$$s_\mu^{\rho\sigma} = \frac{1}{\chi}\,\frac{d\mathcal{L}}{\partial(\partial_\sigma g^{\mu\lambda})}\,g^{\rho\lambda} \qquad (\chi = \text{Cte d'Einstein}). \tag{4}$$

$\mathcal{L}$, n'étant pas une densité scalaire, il en résulte que les composantes de $\theta_\mu{}^\rho$ ne possèdent pas toutes les propriétés physiques désirées [2].

La densité $\mathcal{R}$ est une densité scalaire, fonction de la métrique, de ses dérivées premières et aussi de ses dérivées secondes, ce qui ne permet pas d'appliquer le principe variationnel classique. On a alors deux possibilités :

a. ou bien appliquer un formalisme variationnel pour un champ non lagrangien; c'est la méthode employée par C. Møller [3] [D. Hilbert a été le premier à développer ce formalisme variationnel [4], mais le calcul de C. Møller est plus complet que celui de Hilbert]. On obtient alors le pseudo-tenseur suivant :

$$\partial_\rho\,\theta_\mu{}^\rho = 0, \qquad \theta_\mu{}^\rho = \partial_\sigma U_\mu^{\rho\sigma}, \tag{5}$$

où $U_\mu^{\rho\sigma}$ est le super-potentiel de Møller

$$U_\mu^{\rho\sigma} = \frac{1}{\chi}\sqrt{-g}\,g^{\rho\alpha}g^{\sigma\beta}(\partial_\alpha g_{\mu\beta} - \partial_\beta g_{\mu\alpha}); \tag{6}$$

b. ou bien employer la variable affine; dans ce cas $\mathcal{R}$ ne dépend plus que de la variable affine et de ses dérivées premières; le calcul variationnel a été fait par E. Schrödinger dans le cas d'une variable affine quelconque [5]. Appliqué à la Relativité générale, ce calcul nous donne le pseudo-tenseur suivant [6] :

$$\partial_\rho\,\theta_\mu{}^\rho = 0, \qquad \theta_\mu{}^\rho = \partial_\sigma S_\mu^{\rho\mu}, \tag{7}$$

avec

$$S^{\rho\sigma}_{\mu} = \frac{1}{\chi}\sqrt{-g}\left(2g^{\rho\alpha}\left\{ {\sigma \atop \mu\alpha} \right\} - g^{\rho\sigma}\left\{ {\lambda \atop \mu\lambda} \right\} - \delta^{\sigma}_{\mu} g^{\alpha\beta}\left\{ {\rho \atop \alpha\beta} \right\}\right). \tag{8}$$

Ajoutons et retranchons dans $S^{\rho\sigma}_{\mu}$ le terme

$$\frac{1}{\chi}\sqrt{-g}\, g^{\sigma\alpha}\left\{ {\rho \atop \mu\alpha} \right\}, \tag{9}$$

nous obtenons

$$S^{\rho\sigma}_{\mu} = \frac{1}{\chi}\sqrt{-g}\Bigg[\left(g^{\rho\alpha}\left\{ {\sigma \atop \mu\alpha} \right\} - g^{\sigma\alpha}\left\{ {\rho \atop \mu\alpha} \right\}\right) + \left(g^{\rho\alpha}\left\{ {\sigma \atop \mu\alpha} \right\} + g^{\sigma\alpha}\left\{ {\rho \atop \mu\alpha} \right\}\right) - \left(g^{\rho\sigma}\left\{ {\lambda \atop \mu\lambda} \right\} + \delta^{\sigma}_{\mu} g^{\alpha\beta}\left\{ {\rho \atop \alpha\beta} \right\}\right)\Bigg]. \tag{10}$$

Le premier terme de $S^{\rho\sigma}_{\lambda}$ est alors

$$\frac{1}{\chi}\sqrt{-g}\, g^{\rho\alpha} g^{\sigma\beta}(\partial_\alpha g_{\mu\beta} - \partial_\beta g_{\mu\alpha}). \tag{11}$$

Les deuxième et troisième termes de $S^{\rho\sigma}_{\lambda}$ s'écrivent respectivement

$$-\frac{1}{\chi}\sqrt{-g}\,\partial_\mu g^{\rho\sigma}, \tag{12}$$

$$\frac{1}{\chi}\left[-g^{\rho\sigma}\partial_\mu\sqrt{-g} + \delta^{\sigma}_{\mu}\partial_\lambda(\sqrt{-g}\, g^{\rho\lambda})\right]. \tag{13}$$

En additionnant (12) et (13), nous obtenons

$$\frac{1}{\chi}\partial_\lambda\left[\sqrt{-g}\,(\delta^{\sigma}_{\mu} g^{\rho\lambda} - \delta^{\lambda}_{\mu} g^{\rho\sigma})\right]. \tag{14}$$

Le terme entre crochets de (14) est antisymétrique en σ et λ. La contribution de (14) dans $\theta_\mu{}^\sigma$ est donc nulle, on peut l'enlever de $S^{\rho\sigma}_{\mu}$; il reste alors (11) qui n'est autre que le super-potentiel $U^{\rho\sigma}_{\mu}$ de Møller.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) A. Einstein, *Berlin. Ber.*, 1916, p. 167.

(2) C. Møller, *Ann. Phys.*, 4, 1958, p. 347.

(3) C. Møller, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 31, n° 14, 1959, p. 1.

(4) D. Hilbert, *Gött. Nachr., math. phys. Kl.*, 1915, p. 395.

(5) E. Schrödinger, *Proc. Roy. I. A.*, 54 A, 1951, p. 79.

(6) *Voir* (5), formules (8′) et (28), p. 85; dans les formules écrites ici, nous avons changé le signe du tenseur θ^{ρ}_{μ}.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Fonction de distribution électronique d'un plasma inhomogène et anisotrope en présence d'un champ électrique modulé.* Note (*) de MM. **Diptendu Basu**, **Raymond Jancel** et **Théo Kahan**, présentée par M. Louis de Broglie.

On expose une méthode de résolution de l'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution électronique d'un plasma lorentzien inhomogène et anisotrope soumis à l'action d'un champ électrique modulé.

La présente Note a pour objet d'établir une théorie cinétique des phénomènes non linéaires dont un plasma inhomogène peut être le siège (effet Luxembourg, etc.). Nous indiquons ici les équations vérifiées par la fonction de distribution électronique d'un plasma lorentzien anisotrope (champ magnétique $\vec{B}$ constant) et inhomogène (présence d'un gradient de densité $\vec{\nabla}_r f_e \neq 0$) soumis à l'action d'un champ électrique modulé (porteuse haute fréquence ω modulée par la basse fréquence Ω, avec $\Omega \ll \omega$). Nous visons ainsi à établir une théorie cinétique microscopique pour les phénomènes non linéaires déjà analysés du point de vue phénoménologique par Bailey [1], Huxley [2], etc., et du point de vue cinétique dans le cas homogène par Fain [3].

La fonction de distribution électronique $f_e(\vec{v}_e, \vec{r}, t)$ d'un plasma lorentzien soumis à un champ magnétique constant $\vec{B}$ et à un champ électrique modulé $\vec{E}\cos\omega t\,(1+\mu\cos\Omega t)$ vérifie l'équation de Boltzmann :

$$(1)\qquad \frac{\partial f_e}{\partial t} + \vec{v}_e.\vec{\nabla}_r f_e + \left[\vec{\Gamma}\cos\omega t(1+\mu\cos\Omega t) + (\vec{\omega}_B \wedge \vec{v}_e)\right].\vec{\nabla}_{v_e} f_e = J(f_e),$$

où

$$(2)\qquad \vec{\Gamma} = \frac{e}{m}\vec{E}, \qquad \vec{\omega}_B = -\frac{e}{m}\vec{B}$$

et où l'opérateur collisionnel $J(f_e)$ ne contient que les chocs élastiques électron-molécule. Recherchons alors les solutions de l'équation (1), en faisant appel au développement de f_e en harmoniques sphériques et en série de Fourier que nous avons déjà utilisé dans des travaux antérieurs [4] ; nous poserons donc

$$(3)\qquad f_e = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\sum_{k=-\infty}^{+\infty} \alpha_{n,k}^{l,m}(\vec{r}, v_e)\, Y_l^m(v_e, \theta, \varphi)\, e^{i\omega_{n,k} t},$$

avec

$$(4)\qquad \omega_{n,k} = n\omega + k\Omega$$

et avec la condition de réalité

$$(5)\qquad \alpha_{n,k}^{l,m} = (-1)^m \alpha_{-n,-k}^{l,-m\,*}.$$

En portant le développement (3) dans l'équation (1), on a à calculer des expressions de la forme

$$\vec{v}_e.\vec{\nabla}_r(\alpha_{n,k}^{l,m})Y_l^m, \quad \vec{\Gamma}.\vec{\nabla}_{v_e}(\alpha_{n,k}^{l,m}Y_l^m) \quad \text{et} \quad (\vec{\omega}_B \wedge \vec{v}_e).\vec{\nabla}_{v_e}(\alpha_{n,k}^{l,m}Y_l^m).$$

D'autre part, l'opérateur de collision J (f_e) aura pour expression

$$(6) \qquad J(f_e) = \sum_{n,k} J_{\text{I.L.}}(\alpha_{n,k}^{0,0}Y_0^0)\, e^{i\omega_{n,k}t} - \sum_{n,k}\sum_{l,m} \nu_l \alpha_{n,k}^{l,m} Y_l^m e^{i\omega_{n,k}t},$$

où $J_{\text{I.L.}}$ désigne l'opérateur -collisionnel imparfaitement lorentzien et où les ν_l sont les fréquences de relaxation des diverses harmoniques $l \geqq 1$. En substituant ces expressions dans (1) et en identifiant les termes des deux membres correspondant à une valeur fixée de l, m, n, k, on obtient l'équation générale vérifiée par les coefficients $\alpha_{n,k}^{l,m}(\vec{r}, v_e)$:

$$\begin{aligned}
(7) \quad & i\omega_{n,k}\alpha_{n,k}^{l,m} + \left\{ \frac{1}{2}\left[-C(l-1, m-1) \left(\frac{\partial\alpha_{n,k}^{l-1,m-1}}{\partial x} - i\frac{\partial\alpha_{n,k}^{l-1,m-1}}{\partial y} \right) \right.\right. \\
& \qquad + D(l+1, m-1)v_e^2 \left(\frac{\partial\alpha_{n,k}^{l+1,m-1}}{\partial x} - i\frac{\partial\alpha_{n,k}^{l+1,m-1}}{\partial y} \right) \\
& \qquad + E(l-1, m+1) \left(\frac{\partial\alpha_{n,k}^{l-1,m+1}}{\partial x} + i\frac{\partial\alpha_{n,k}^{l-1,m+1}}{\partial y} \right) \\
& \qquad \left. - F(l+1, m+1)v_e^2 \left(\frac{\partial\alpha_{n,k}^{l+1,m+1}}{\partial x} + i\frac{\partial\alpha_{n,k}^{l+1,m+1}}{\partial y} \right) \right] \\
& \qquad \left. + A(l-1, m)\frac{\partial\alpha_{n,k}^{l-1,m}}{\partial z} + B(l+1, m)v_e^2\frac{\partial\alpha_{n,k}^{l+1,m}}{\partial z} \right\} \\
& + \frac{1}{2v_e}\left\{ \frac{\Gamma_x - i\Gamma_y}{2}\left[-C(l-1, m-1)\frac{\partial Q_{n,k}^{l-1,m-1}}{\partial v_e} + D(l+1, m-1)v_e^2\frac{\partial Q_{n,k}^{l+1,m-1}}{\partial v_e} \right] \right. \\
& \qquad + \frac{\Gamma_x + i\Gamma_y}{2}\left[E(l-1, m+1)\frac{\partial Q_{n,k}^{l-1,m+1}}{\partial v_e} - F(l+1, m+1)v_e^2\frac{\partial Q_{n,k}^{l+1,m+1}}{\partial v_e} \right] \\
& \qquad \left. + \Gamma_z\left[A(l-1, m)\frac{\partial Q_{n,k}^{l-1,m}}{\partial v_e} + B(l+1, m)v_e^2\frac{\partial Q_{n,k}^{l+1,m}}{\partial v_e} \right] \right\} \\
& + \frac{2l+3}{2}\left[\frac{\Gamma_x - i\Gamma_y}{2}D(l+1, m-1)Q_{n,k}^{l+1,m-1} \right. \\
& \qquad \left. - \frac{\Gamma_x + i\Gamma_y}{2}F(l+1, m+1)Q_{n,k}^{l+1,m+1} + \Gamma_z B(l+1, m)Q_{n,k}^{l+1,m} \right] \\
& + (i\omega_{B_x} + \omega_{B_y})\frac{\alpha_{n,k}^{l,m-1}}{2}\sqrt{(l+m)(l-m+1)} - (\omega_{B_y} - i\omega_{B_x})\frac{\alpha_{n,k}^{l,m+1}}{2}\sqrt{(l-m)(l+m+1)} \\
& + i\omega_{B_z} m\,\alpha_{n,k}^{l,m} = \begin{cases} J_{\text{I.L.}}(\alpha_{n,k}^{0,0}) & \text{si} \quad l = 0, \\ -\nu_l\alpha_{n,k}^{l,m} & \text{si} \quad l \geqq 1, \end{cases}
\end{aligned}$$

où les symboles A (l, m), B (l, m), ... et F (l, m) ont été définis dans la référence [4] et où l'on a posé

$$(8) \qquad Q_{n,k}^{l,m} \equiv \alpha_{n-1,k}^{l,m} + \alpha_{n+1,k}^{l,m} + \frac{\mu}{2}(\alpha_{n-1,k-1}^{l,m} + \alpha_{n+1,k-1}^{l,m} + \alpha_{n-1,k+1}^{l,m} + \alpha_{n+1,k+1}^{l,m}).$$

Les équations (7) permettent de calculer en principe les approximations successives de la fonction de distribution électronique f_e solution de l'équation (1). Pour $\mu = 0$, on retombe naturellement sur les résultats

indiqués dans ([4]); on retrouve également à titre de cas particulier les résultats de Fain, dans le cas où $\vec{\nabla}_r f_e = 0$. On a, par exemple, dans ce cas, pour l'approximation d'ordre zéro $f_{00}^{(0)} \equiv \alpha_{0,0}^{0,0}/2\sqrt{\pi}$ (avec le champ $\vec{B}$ parallèle à Oz) :

$$(9) \qquad f_{0,0}^{(0)} = C \exp\left[-\int_0^{v} \frac{m_e v_e \, dv_e}{kT + \dfrac{\Gamma_{\perp}^2 M\lambda\left(1+\dfrac{\mu^2}{2}\right)}{6A} + \dfrac{\Gamma_{\parallel}^2 M\lambda^2\left(1+\dfrac{\mu^2}{2}\right)}{6(\omega^2\lambda^2+v_e^2)}} \right],$$

où A est une fonction de v_e définie dans ([4]); pour obtenir (9), on doit négliger les termes en $\alpha_{n,k}^{0,0}$. On peut, à partir de cette méthode générale d'approximations, analyser les problèmes de propagation d'ondes électromagnétiques modulées dans un plasma inhomogène et anisotrope; d'autre part, la discussion des approximations d'ordre supérieur doit permettre de rendre compte des phénomènes non linéaires dans les plasmas lorentziens (interaction des ondes et effet Luxembourg).

(*) Séance du 17 décembre 1962.

([1]) V. A. Bailey, *Phil. Mag.*, 23, 1937, p. 774 et 929; *Nuovo Cimento*, Suppl., 4, 1956, p. 1432.

([2]) L. G. H. Huxley, *Phil. Mag.*, 23, 1937, p. 210 et 442; 29, 1940, p. 313; *Nuovo Cimento*, Suppl., 9, p. 59.

([3]) V. M. Fain, *Soviet Phys. J. E. T. P.*, 1, 1955, p. 205.

([4]) R. Jancel et T. Kahan, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 35 et 804; *Nuovo Cimento*, 12, 1954, p. 573.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

THERMOMÉTRIE. — *Sur un nouveau développement des mesures de températures par photoluminescence.* Note (*) de Mlle **Francine Bouchard** et M. **Pierre Thureau**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les procédés de mesure de température qui utilisent la variation de couleur de certaines émissions photoluminescentes [(1), (2)] ne permettent qu'un choix difficile et aléatoire du domaine de température exploitable à partir de l'émission d'un produit déterminé. Si la luminescence est à bande unique, le domaine de températures utilisable est vaste, mais la sensibilité et les facilités d'application du procédé laissent à désirer. Si la luminescence est à bandes multiples, on dispose d'une sensibilité convenable dans un intervalle de température restreint, qui dépend de la composition et de la fabrication du produit, la répartition spectrale et la sensibilité thermique de l'émission étant difficiles à prévoir.

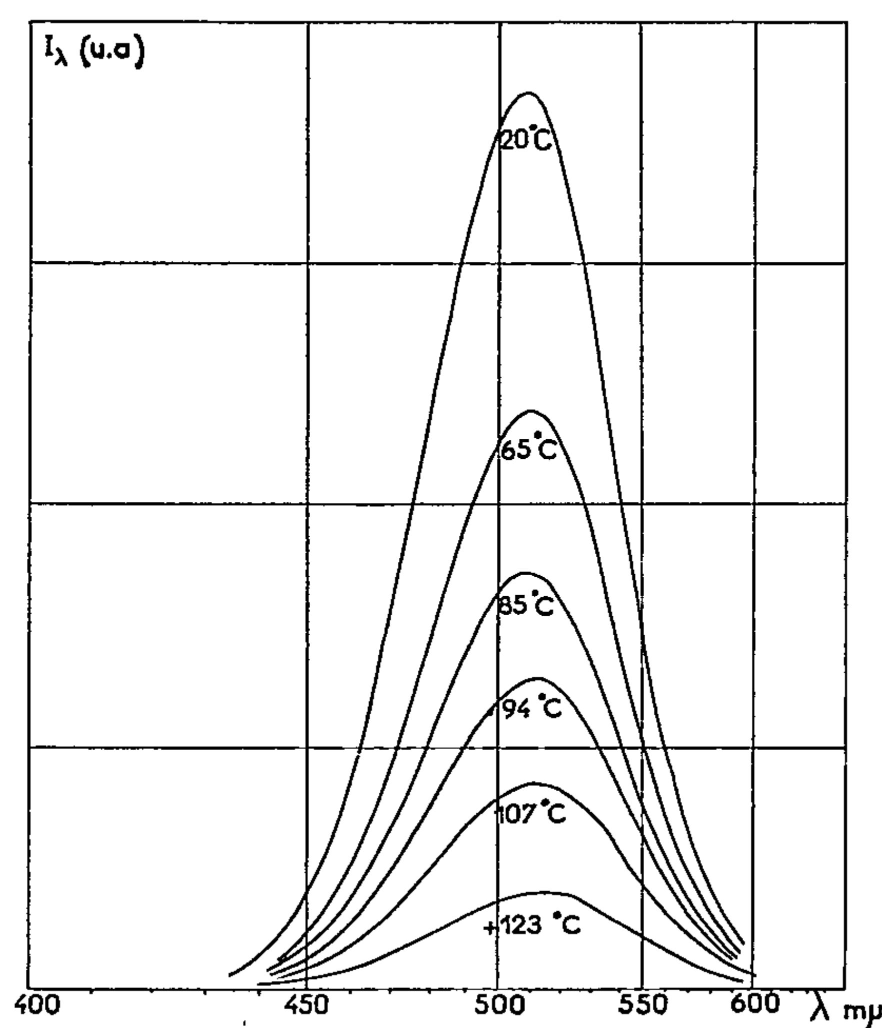


Fig. 1.

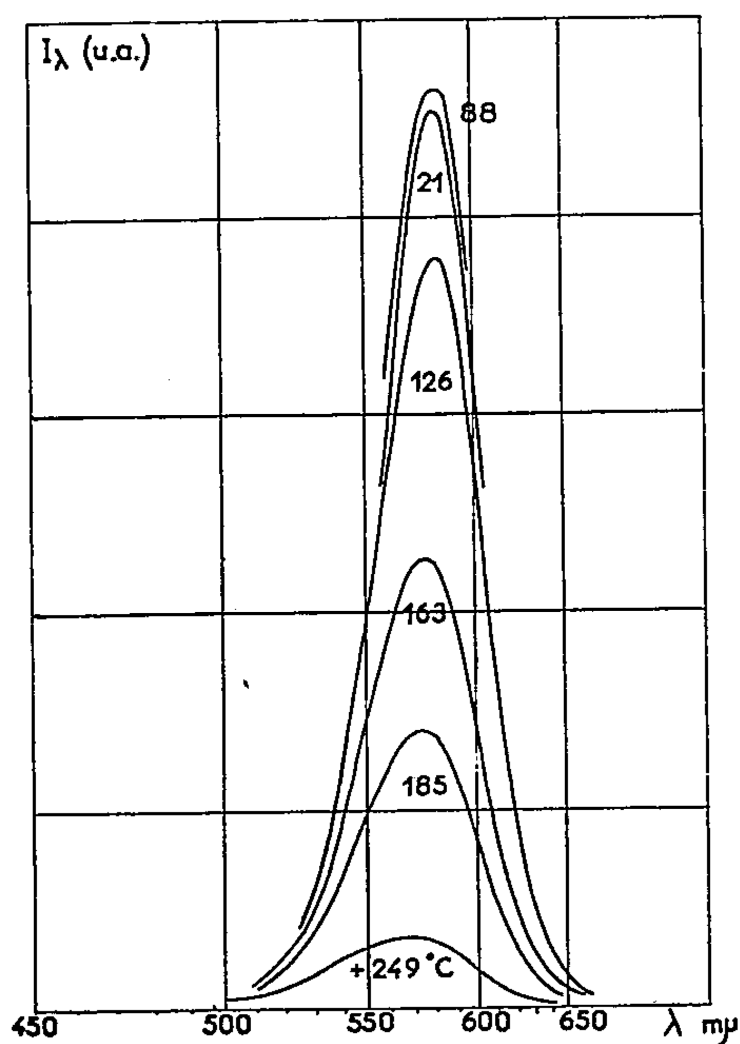


Fig. 2.

Fig. 1. — Émission d'un sulfure ZnS, CdS bleu vert à différentes températures.
Fig. 2. — Émission d'un sulfure ZnS, CdS orange à différentes températures.

Pour remédier à ces inconvénients, on peut par contre réaliser facilement une luminescence dont l'émission spectrale comprenne deux ou plusieurs bandes élémentaires, en utilisant un mélange de substances luminescentes dont le spectre se ramène à une bande simple et en choisissant des produits pour lesquels les sensibilités thermiques sont différentes.

Les figures 1 et 2 représentent les spectres de deux produits commerciaux de même nature, mais de compositions pondérales différentes :

— un sulfure fluorescent bleu vert : (Zn, Cd) S, Ag réf M;

— un sulfure fluorescent orange : (Zn, Cd) S, Ag réf M.

A diverses températures on a représenté le spectre de chacune des émissions. Les corrections relatives pour la sensibilité spectrale système dispersif-cellule de mesure ne figurent pas sur ces spectres.

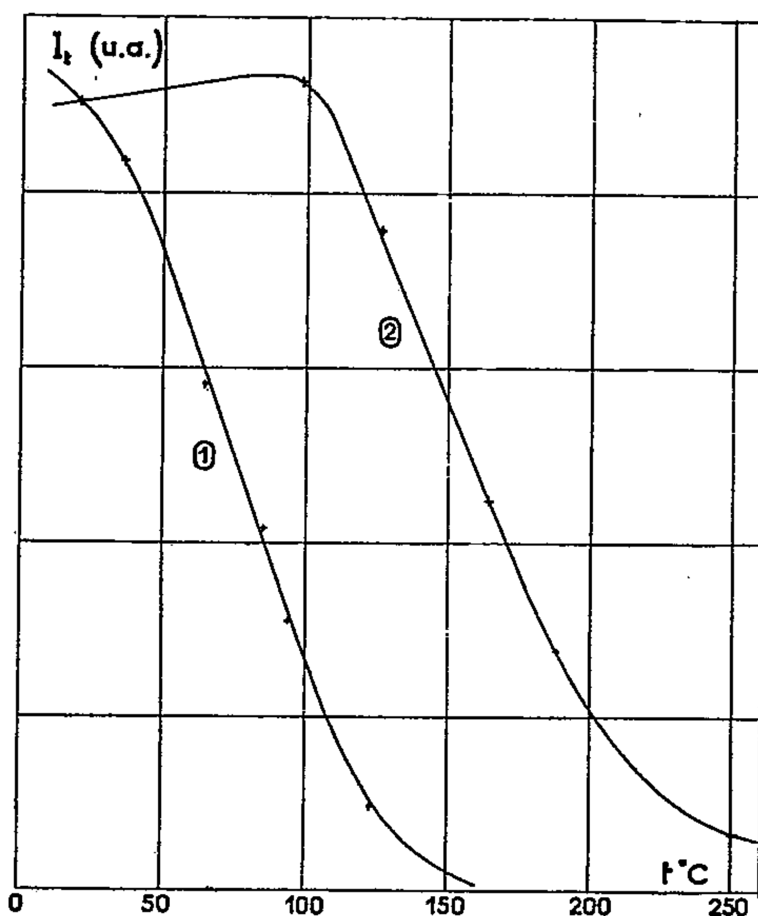


Fig. 3.

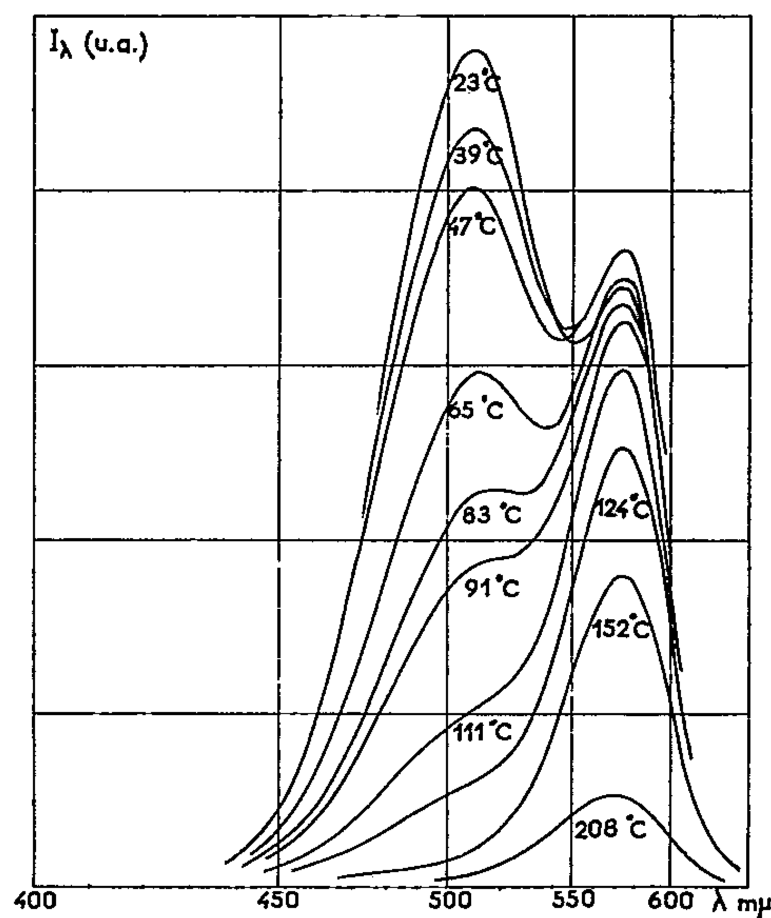


Fig. 4.

Fig. 3. — Évolution de l'intensité du maximum en fonction de la température. (1) Sulfure bleu vert; (2) Sulfure orange.

Fig. 4. — Émission du mélange à différentes températures.

La figure 3 montre comment varie l'intensité au maximum du spectre en fonction de la température. On remarque que la température de décroissance (T_0) de l'émission du sulfure bleu vert est inférieure à 0°C, alors que la température de décroissance du sulfure orange se situe aux environs de 90°C.

Pour exploiter cette différence de comportement, nous avons réalisé un mélange intime des deux produits pulvérisés, dans la proportion de 75 % du sulfure orange pour 25 % de sulfure vert.

Le spectre du mélange relevé à différentes températures correspond à la figure 4.

Une étude systématique du spectre permet de tracer la courbe d'évolution de l'intensité des diverses longueurs d'ondes en fonction de la température.

Les longueurs d'onde 580 et 500 mμ constituent le meilleur couple pour définir le paramètre thermosensible $I_{\lambda_1}/I_{\lambda_2}$ dont l'évolution est traduite par la courbe de la figure 5.

La nécessité d'avoir deux produits absolument comparables du point de vue stabilité dans le temps (fatigue des luminescences) est sensiblement compensée par la remarquable sensibilité des mélanges. Dans l'intervalle

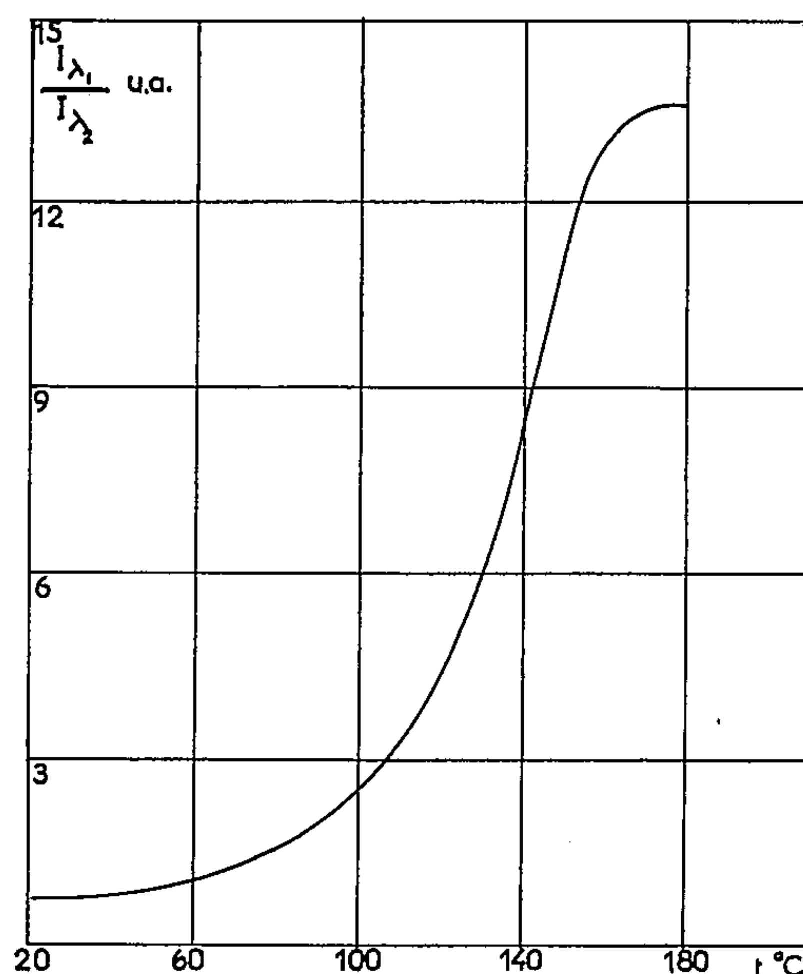


Fig. 5. — Variation du paramètre $I_{\lambda_1}/I_{\lambda_2}$ en fonction de la température.
$\lambda_1 = 580$ mμ; $\lambda_2 = 500$ mμ.

100-150°C, la variation relative moyenne du paramètre thermosensible dépasse en effet 8 % par degré, alors qu'avec un sulfure à bandes multiples, cette sensibilité atteint au plus 1 % par degré.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(¹) P. THUREAU, *Une méthode de mesure des températures utilisant la sensibilité des fluorescences* (*Note technique*, Ministère de l'Air, n° 73, p. 147-152).

(²) P. THUREAU et J.-P. LEROUX, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3244.

(*Laboratoire de Physique expérimentale, Faculté des Sciences, Caen.*)

CALORIMÉTRIE. — *Calorimétrie à haute température*. Note (*) de Mlle **Michèle Dupré**, MM. **Jean Elston** et **Louis Sicard**, présentée par M. Francis Perrin.

Le dispositif proposé est un calorimètre utilisant la conduction thermique d'un solide. La chaleur est transmise par rayonnement entre la paroi de mesure et l'échantillon. Ce dernier doit, en conséquence, occuper une position géométrique bien définie. La mise en œuvre de températures élevées améliore les performances de l'appareil. Il permet de déterminer l'énergie emmagasinée dans des échantillons sphériques de BeO irradié.

En calorimétrie basse température, on isole thermiquement un volume liquide, de capacité calorifique connue, dont on étudie l'évolution de température avant et après la chute de l'échantillon ([1]). A 1400°C, l'isolement thermique est pratiquement irréalisable. Nous utilisons alors les fuites et nous déduisons les échanges calorifiques de l'étude du régime transitoire. Calvet et Prat ([2]), Petit, Sicard et Eyraud ([3]), ont montré la possibilité d'analyser simplement, par ce moyen, des phénomènes balistiques. D'autre part, si, à basse température, on est amené à favoriser l'échange par convection forcée, dans les conditions présentes, les fuites permanentes de chaleur s'accommodent mal des phénomènes aléatoires de turbulence. Il est préférable d'éliminer complètement le liquide. Le transfert thermique est alors assuré par rayonnement entre l'échantillon et les parois du récipient calorimétrique.

L'appareil (*fig.* 1) est constitué par un tube d'alumine frittée. L'extrémité inférieure, hémisphérique, repose sur la soudure thermoélectrique de mesure, placée dans une cavité, creusée dans un bloc d'alumine poreuse. Une soudure de référence est disposée dans le calorifuge. L'ensemble s'adapte dans un manchon d'alumine chauffé par un four. Un garnissage de poudre d'alumine pure immobilise les différentes parties.

L'échantillon, de forme sphérique, tombe au fond du tube d'alumine dans un panier de centrage en platine. Son introduction se traduit par une variation de température de la cellule en fonction du temps. La force électromotrice du thermocouple différentiel est appliquée à un galvanomètre enregistreur. L'expérience montre que, moyennant certaines réserves, le maximum de l'écart enregistré au moyen du thermocouple différentiel est proportionnel à la quantité de chaleur totale absorbée par l'échantillon. Le modèle théorique le plus simple qui conduise au même résultat ([4]) suppose que l'énergie est libérée brutalement dans un espace limité, et qu'elle se propage ensuite exclusivement par conduction dans le milieu infini adjacent, primitivement en équilibre thermique. Pratiquement, l'échange entre l'échantillon et la paroi se produit principalement par rayonnement ainsi que le confirment des mesures sous vide. A travers la paroi, la chaleur se propage par conduction. Dans ces conditions, l'analyse théorique est plus compliquée. On prévoit alors qualitativement l'influence

de la diffusivité des matériaux étudiés et de l'état de surface sur les résultats de la mesure : un facteur d'émission et une diffusivité élevés provoquent un

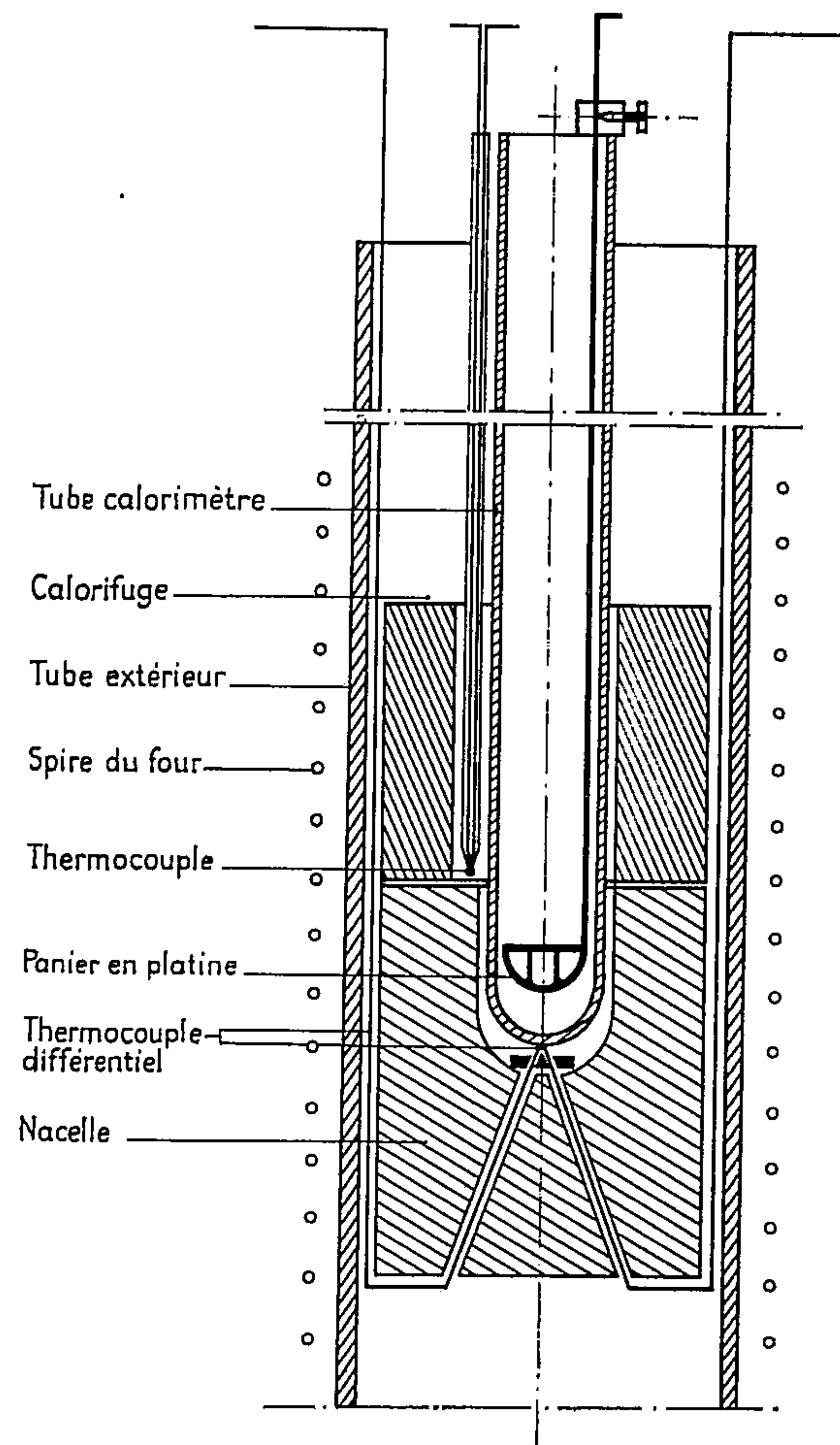


Fig. 1. — Dispositif calorimétrique.

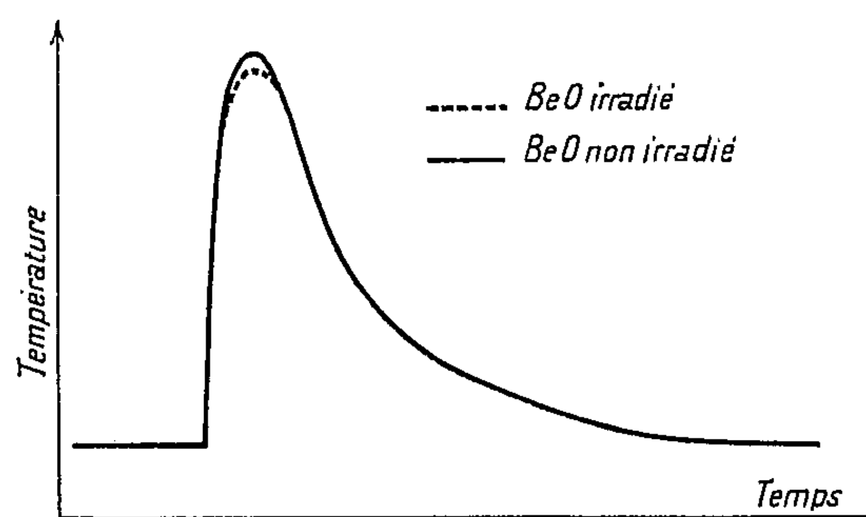


Fig. 2. — Enregistrement.

échange plus rapide, d'où un choc thermique plus brutal et un pic plus important. Ceci est vérifié par comparaison des pics produits au moyen d'échantillons d'alumine frittée recouverts ou non de noir de fumée (facteurs

d'émission respectifs : 0,6 et 0,2). A masse égale, les résultats diffèrent de 13 %. De même, deux échantillons de capacités calorifiques égales, l'un en platine (diffusivité : 0,24 C. G. S. à 20°), l'autre en alumine frittée (diffusivité : 0,05 C. G. S. à 20°) produisent des pics dont les hauteurs diffèrent de 20 %.

Pour rendre reproductible l'état de surface des échantillons, on peut les recouvrir systématiquement de noir de fumée. La disparition de cet enduit n'est complète qu'après la manifestation du pic de température.

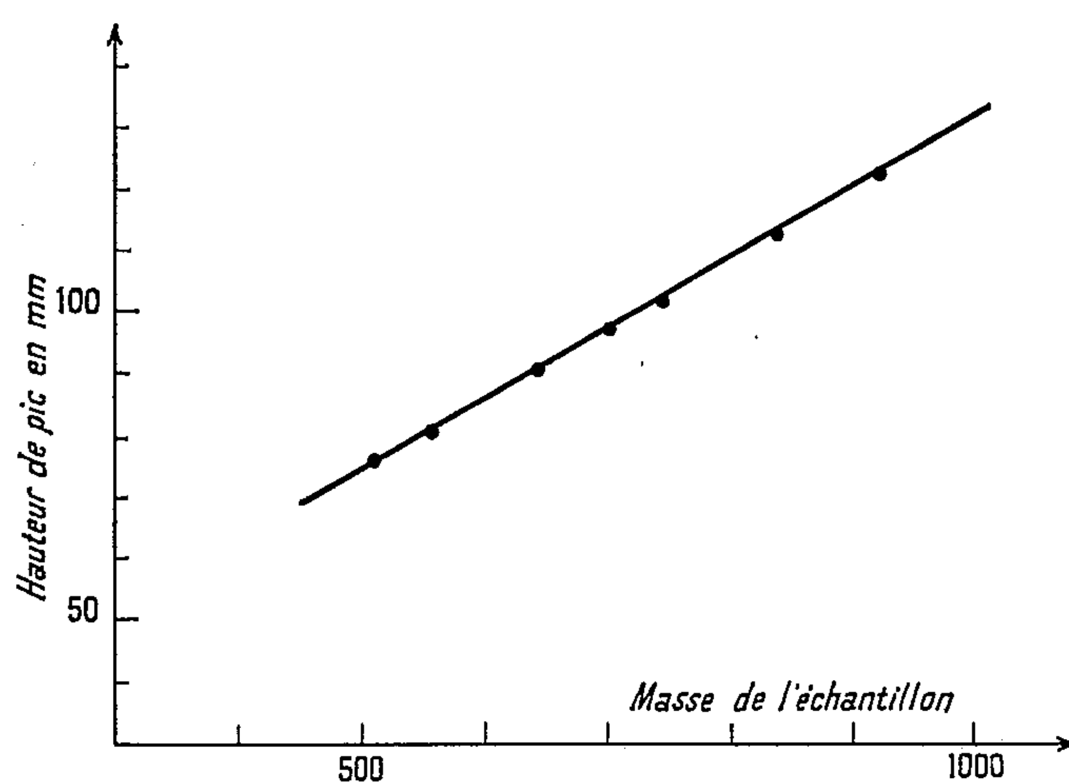


Fig. 3. — Alumine frittée, traitée à l'oxyde de fer.

L'erreur due à la chaleur de combustion peut être négligeable selon les conditions expérimentales. Pour un matériau déterminé, la hauteur de pic est alors une fonction linéaire de la masse de l'échantillon (*fig.* 3). On peut déterminer ainsi l'enthalpie de certaines transformations du second ordre au-delà de 1200°C. Sur la figure 2 relative à une bille de BeO (diamètre : 8 mm), les deux thermogrammes superposés sont celui de l'échantillon après irradiation et celui du même échantillon après guérison. La différence des hauteurs de pic correspond à une dissipation d'énergie Wigner à 1400°C d'environ 18 cal/g pour des éprouvettes irradiées sous $2,2.10^{20}$ n. v. t. à 400°C.

(*) Séance du 26 novembre 1962.

(1) E. Brun, *Les chaleurs spécifiques*, 2e éd., Armand Colin, Paris, 1949.

(2) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie, applications physicochimiques et biologiques*, 1re éd., Masson et Cie, Paris, 1956.

(3) J. L. Petit, L. Sicard et L. Eyraud, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1740.

(4) L. Sicard et Collaborateurs, Notes aux *Comptes Rendus*, (à paraître).

(*Laboratoire de Génie Chimique de la Faculté des Sciences de Lyon, Institut National des Sciences appliquées de Lyon* et *Commissariat à l'Énergie Atomique.*)

CRYOGÉNIE. — *Nature et production de certaines formes actives de l'hydrogène à très basse température.* Note (*) de MM. **Bernard Dreyfus**, **Jacques Mercier** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

On étudie par résonance paramagnétique électronique les centres actifs formés lors du dépôt sur une surface refroidie à l'hélium liquide de plasma d'hydrogène et de deutérium accéléré sous faible tension; influence de la nature du support (H_2, D_2); les espèces actives semblent correspondre aux molécules du support et non aux espèces actives du plasma.

Nous avons étudié l'apparition des raies de résonance des radicaux libres produits dans des films de H_2 et D_2 solides, bombardés par des protons ou des deutons de faible énergie (100 à 1 000 V). Nous nous bornerons ici à décrire la position des raies; la cinétique de formation de ces radicaux fera l'objet d'une publication ultérieure.

Le film (ou matrice) d'hydrogène ou de deutérium est déposé à une extrémité d'une tige de cuivre refoidie. Pour obtenir une basse température réglable on fait déboucher l'autre bout dans un compartiment, lui-même en contact avec un cryostat à 4,2°K, où règne une pression p d'hélium. Si l'on fait décroître p, le rayonnement suffit à échauffer, voire même à volatiliser le film. Des protons et deutons sont formés à partir d'un plasma produit par ionisation H. F. Par un petit orifice percé dans la cavité résonante où plonge le film, une optique électronique appropriée [1] concentre le faisceau sur le film. A cause du champ magnétique nécessaire à l'étude de la résonance, on ne peut pas bombarder durant l'enregistrement des signaux. Ceci ne présente pas d'inconvénient car les centres ne se recombinent pas et restent stables durant des heures.

Le tableau I résume nos essais.

a. Les doublets et triplets dus à l'interaction hyperfine du moment électronique avec le noyau pour les atomes H ou D sont connus [2] et le diagramme de Breit et Rabi [3] laisse prévoir des intervalles hyperfins ΔH de 507 et 78 gauss respectivement, ce qui est en bon accord avec les valeurs que nous avons mesurées dans le film. Il est à noter que la nature du centre dépend uniquement de celle de la matrice.

b. Ces centres ne se forment que sur un film d'hydrogène et apparaissent après un bombardement *prolongé*; cela suggère qu'il peut s'agir d'une réaction secondaire nécessitant préalablement la présence d'atomes H. Il faut noter que les raies obtenues sont différentes lorsque la particule incidente est un proton ou un deuton; cela suggère donc un centre composite résultant de la combinaison d'un proton p ou d'un deuton d avec l'atome H

TABLEAU I.

Les symboles I et O désignent respectivement les raies fines et les raies élargies.

Bombardement.	Centre actif.	Schéma des signaux de résonance observés.	ΔH mesuré (gauss).	Observations.
I. Protons sur H_2...	(a) H	I I	511,6	
	$(b)_1$ (H_2^+ ?)	I I I	68	Dans certains cas après bombardement prolongé.
	(c) Centre A	I	-	Raie analogue à celle d'électrons libres
II. Deutons sur D_2...	(a) D	I I I	78	
	(a) H	I I	510	(Traces). Cet hydrogène atomique résulte d'impuretés contenues dans le deutérium
	(c) Centres A de deux espèces	O	-	
III. Deutons sur H_2...	(a) H	I I	510	
	$(b)_2$ (HD^+?)	I I I I	23,8	Quatre raies identiques
	(c) Centres A de plusieurs espèces	O	-	
IV. Protons sur D_2...	(a) D	I I I	78	
	(a) H	I I	510	(Traces). Les atomes d'hydrogène résultent d'impuretés contenues dans le deutérium
	(c) Centres A	O	-	

existant. Le plus simple de ces centres serait H_2^+ ou HD^+. Dans le cas de b_1 le triplet observé serait en accord avec cette interprétation. A notre connaissance le couplage hyperfin dans H_2^+ n'a pas été mesuré. Des calculs théoriques ([3]) donnent l'hamiltonien.

$$\mathcal{H} = b\vec{S}.\vec{I} + cS_zI_z,$$
$$b = 890 \text{ MHz}, \qquad c = 132 \text{ MHz}$$

qui concordent mal avec la valeur trouvée par nous pour le couplage hyperfin $a = 192$ MHz.

Pour b_2 la situation se complique; sans interaction quadrupolaire on devrait avoir six raies; si l'interaction quadrupolaire était prédominante pour le deuton, on aurait quatre raies mais sous forme de deux doublets.

D'autre part on note l'absence de ces centres dans le cas d'un film de D_2, où cependant ils devraient se former dans les mêmes conditions.

Ces deux derniers faits pourraient trouver une explication dans l'existence connue de rotations pour les molécules H_2 dans l'hydrogène solide ([4]).

Les rotations dans D_2 existent également, mais probablement plus lentes. Les centres H_2^+ ou HD^+ envisagés auraient alors des mouvements de rotation dans une matrice elle-même soumise à de tels mouvements; position et largeur des raies, principalement dans le cas d'une interaction quadrupolaire, resteraient à étudier.

c. Les centres que nous appelons A ont en général une position voisine de celle que devrait avoir l'électron libre. L'intensité des raies varie suivant la nature du support, en particulier dans le cas II (*d* sur D_2); il semble qu'il y ait deux types de tels centres, l'un conduisant à une raie fine et l'autre beaucoup plus large. Il est difficile de préciser l'origine de ces raies, électrons libres ou centres localisés. Il semble néanmoins qu'elles soient affectées par la présence d'un moment quadrupolaire.

Les atomes actifs et les divers centres paramagnétiques sont piégés dans la matrice solide. Il n'est pas possible qu'il y ait des centres dans le cuivre. Nous avons d'ailleurs vérifié dans d'autres expériences que la faible énergie des protons ou des deutons (100 à 1 000 eV) ne leur permettait pas de traverser la matrice.

Nous reviendrons sur l'interprétation plus complète du tableau ci-contre dans une publication plus détaillée ([6]). D'ores et déjà les résultats obtenus permettent de montrer que les atomes d'hydrogène ou les atomes de deutérium proviennent des molécules correspondantes de la matrice et non des espèces actives du plasma. S'il n'en était pas ainsi on ne comprendrait pas l'absence d'atomes D dans l'expérience III, ni la présence de H seulement à l'état de traces dans l'expérience IV. Si d'autres auteurs [([5]), ([1])] ont observé des atomes H après bombardement d'une cible nue ou d'une matrice d'argon, il est probable que ces atomes se sont formés à partir de molécules recombinées puis fixées sur le support par cryopompage.

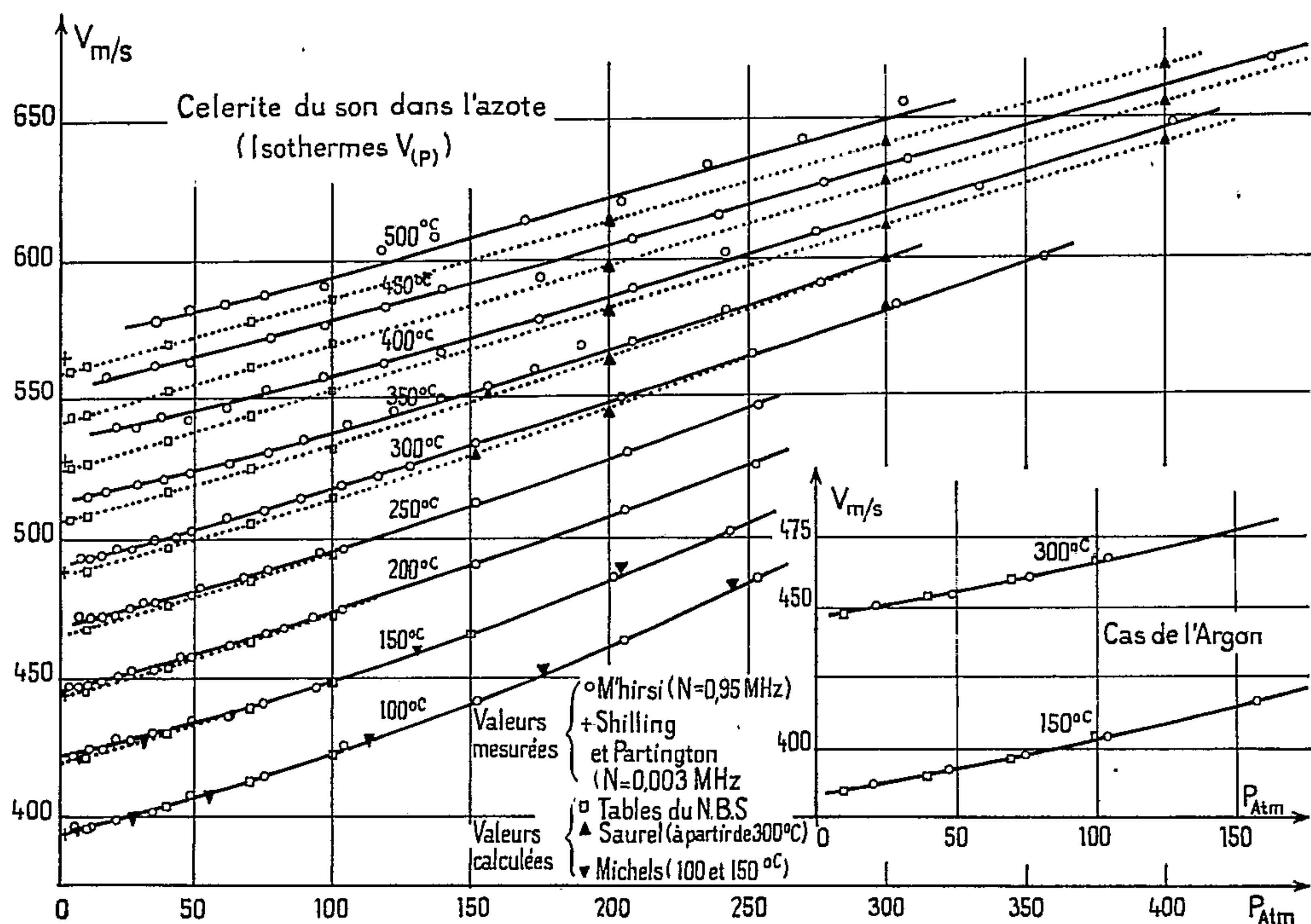
(*) Séance du 17 décembre 1962.

([1]) M. SEGEL, *Thèse*, Grenoble, 1961.
([2]) NAGEL, JULIA et ZACHARIAS, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 971.
([3]) DALGANNO et al., *Proc. Roy. Soc.*, 259, 1960-1961, p. 107.
([4]) ABRAGAM, *Principles of Nuclear magnetism*, p. 223.
([5]) JEN et al., *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 1169.
([6]) J. MERCIER, *Thèse*, Grenoble, 1963.

(*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures*,
B. P. n° 319, *Grenoble* et *Société Air Liquide*.)

ACOUSTIQUE. — *Dispersion du son dans l'azote.* Note (*) de MM. **Abdelaziz M'hirsi**, **Jean Saurel** et **Boris Vodar**, présentée par M. Jean Lecomte.

Après avoir mis au point une nouvelle bombe de mesures, en acier semi-réfractaire, destinée à étendre notre domaine de travail jusqu'à des températures de l'ordre de 500°C, nous avons étudié l'azote dont l'équation d'état récemment déterminée par l'un de nous ([1]), jusqu'à 1 000 atm et 900°C, avait permis le calcul des chaleurs spécifiques et de la célérité du son ([2]). Il devenait donc utile de comparer les vitesses ainsi calculées



avec celles mesurées directement à des fréquences ultrasonores, avec la meilleure précision possible. C'est pourquoi nous avons jugé nécessaire de reprendre l'étude de l'azote, à des températures plus élevées que celles atteintes par A. Lacam dans une précédente étude ([3]).

Les mesures ont été faites par la méthode de diffraction de la lumière ([4]), en utilisant le montage qui avait déjà servi à l'étude de différents gaz [([5]), ([6])].

L'azote utilisé, provenait de la société « L'air liquide » et était de la qualité dénommée R.

Les résultats ont été obtenus avec un quartz de 3 mm d'épaisseur, vibrant sur son mode fondamental ainsi que sur l'harmonique 5.

La précision moyenne est de l'ordre de 0,3 %.

Le graphique ci-contre représente la comparaison des valeurs calculées à partir de diverses équations d'état [(1), (7), (8)] avec les valeurs mesurées à des fréquences ultrasonores. On y constate aux pressions faibles et modérées, une légère divergence qui s'accentue à mesure que la température s'élève et qui n'est pas observable au-dessous de 150°C

Appelant C_0 la vitesse calculée à partir des relations P, V, t (c'est la vitesse dite thermodynamique ou à fréquence nulle), et C la vitesse mesurée, nous constatons que la différence $C - C_0$ reste petite, de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure pour les isothermes 150 et 200°C, tandis qu'elle dépasse nettement le domaine de l'erreur à partir de 250°C et au-dessus. A titre de vérification, afin d'éliminer l'action due, à ces températures élevées, aux déformations éventuelles des fenêtres de la bombe de mesure, nous avons effectué quelques mesures dans l'argon, dans les mêmes conditions de pression et de température. On sait que ce gaz monoatomique se comporte, aux fréquences pas trop élevées ($\ll$ 100 MHz), d'une manière tout à fait classique.

L'absence de divergence, dans le cas de l'argon, entre les résultats de nos mesures et ceux tirés des tables du National Bureau of Standards (8), jointe au fait qu'à la fréquence de 4,8 MHz nous trouvons pour l'azote des valeurs de la vitesse légèrement supérieures à celles correspondant à la fréquence 0,88 MHz, nous incite à attribuer cette divergence à un phénomène de relaxation thermique.

(*) Séance du 26 novembre 1962.

(1) J. SAUREL, *Thèse* (*J. Rech. C. N. R. S.*, 1958).
(2) J. SAUREL et B. VODAR, *Mem. Artill. franç.* (sous presse).
(3) A. LACAM, *Thèse* (*J. Rech. C. N. R. S.*, 1956).
(4) R. LUCAS et P. BIQUARD, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2132.
(5) A. MHIRSI, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1169.
(6) A. MHIRSI, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2355.
(7) A. MICHELS, LUNBECK et WOLKERS, *Appl. Sc. Res.*, A 3, 1952.
(8) *Tables du National Bureau of Standards*, Cir. 564, 1955.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Observation de tensions électriques au sein d'un plasma animé de vitesses élevées et d'une grande turbulence.* Note (*) de M. **Émile Gaignebet**, présentée par M. Maurice Roy ([1]).

Des différences de potentiel importantes peuvent être observées entre deux électrodes plongées au sein d'un gaz formé par un mélange d'électrons, d'ions et de molécules. L'apparition de ces tensions paraît liée à celle de champs d'accélération très intenses. Parmi les hypothèses que l'on peut faire sur leur origine, celle qui consiste à admettre une action purement mécanique sur le plasma paraît la plus valable. Des applications importantes pourraient utiliser ce nouveau phénomène.

Des expériences ont été faites à partir d'octobre 1960, dans la chambre d'expérience d'une soufflerie à arc de l'O. N. E. R. A. On a disposé des électrodes métalliques soigneusement isolées de la masse. Elles sont réunies à un circuit de mesures extérieur (constitué par un oscillographe cathodique avec caméra d'enregistrement) au moyen de traversées étanches isolantes.

Pendant l'écoulement du gaz on recueille des tensions entre électrodes qui dépassent 20 V.

La courbe des tensions en fonction du temps est en corrélation avec celle des vitesses sans que la loi soit une proportionnalité.

Les conditions de l'expérience ont été variées afin d'éliminer certaines interprétations de ce phénomène. Des tirs à chambre bouchée ont montré qu'il ne s'agissait pas d'une tension induite par le courant de l'arc. D'ailleurs, au moment de l'observation, l'arc générateur est éteint.

L'hypothèse d'un effet magnétohydrodynamique a également été écartée par l'expérience suivante. Grâce à des aimants permanents, un champ magnétique quasi uniforme de 300 Oe a été disposé perpendiculairement à l'axe de la veine et perpendiculairement aux deux électrodes distantes de 10 cm. En somme, la disposition classique des débitmètres électromagnétiques ayant été adoptée, une f. é. m. de 1 V environ aurait dû apparaître pour une vitesse de 300 m/s. Aucune différence ne s'est manifestée dans la tension recueillie, dont le niveau eût d'ailleurs été beaucoup plus faible que celui observé.

On aurait pu attribuer la tension relevée à un phénomène de thermocouple de plasma. Or, l'identité de la nature des deux électrodes, l'égalité probable des températures qu'elles supportent, la faible durée de l'action calorifique devant leur inertie thermique ne paraissent pas laisser place à cette explication.

Le phénomène, qui paraît lié aux remous et tourbillons, semble dû à un entraînement sélectif, selon les régions de l'espace, de chacun des trois constituants du plasma ainsi que cela ressort des conditions qui régissent les écoulements de plasmas à gradient de densité dont on sait qu'il peut faire apparaître un champ électrique et magnétique. Ce géné-

rateur électrique serait purement mécanique : on pourrait l'appeler aéro-électrocinétique. Il fournit un moyen très simple de convertir l'énergie mécanique en électricité. On pourrait provoquer un effet plus marqué en accentuant les tourbillons, par exemple en utilisant une chambre de forme appropriée (hélicoïdale, ou à cavité latérale à tourbillon induit). La turbodynamo ainsi constituée pourrait être à tension relativement élevée et n'ayant aucun organe mécanique en mouvement serait susceptible d'un bon rendement.

Note additionnelle (novembre 1962). — Des observations telles que celles relatées plus récemment par MM. Jean Debiesse et Siegfried Klein (2) semblent pouvoir être rattachées à la manière de voir exposée ci-dessus.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) La présente Note est la reproduction intégrale d'un pli cacheté nº 14 185 déposé à l'Académie le 20 février 1961 par M. Maurice Roy, alors Directeur de l'O.N.E.R.A. aux noms conjoints de M. Gaignebet et de l'O.N.E.R.A. Ce pli a été ouvert le 5 novembre 1962, à la demande des auteurs de ce dépôt.

(2) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4151.

ÉLECTRONIQUE. — *Suppression de l'émission secondaire par la « méthode des cylindres »*. Note (*) de MM. **Robert Potier**, **Jean-Pascal Valentin** et **Robert Cabala**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'émission secondaire d'une cible soumise à un bombardement électronique est considérablement diminuée si la surface est couverte de petits cylindres. Une étude mathématique a conduit au tracé de courbes donnant le pourcentage des électrons non captés en fonction de la hauteur des cylindres.

La cible soumise au bombardement électronique est garnie de petits cylindres juxtaposés, disposés perpendiculairement à celle-ci. Les électrons secondaires sont en grande partie réabsorbés par les cylindres. Nous avons fait l'étude mathématique de cette absorption et avons tracé les courbes donnant le pourcentage d'électrons qui sortent des cylindres, en fonction des dimensions de ceux-ci. Cette étude a été limitée au cas des faibles angles d'incidence (cas le plus fréquent); nous avons distingué les électrons émis avec une faible énergie (émission secondaire vraie), des électrons émis avec une énergie élevée, de l'ordre de celle du faisceau incident : ceux-ci seront dits « réfléchis » tandis que ceux-là seront dits « émis ». L'angle d'incidence restant petit, les lois de Lambert et d'Allen ([1]) étaient applicables au cas des électrons « réfléchis ».

Nous avons déterminé le nombre N_{2b} d'électrons « émis » par la base du cylindre et sortant du cylindre, en calculant le nombre d'électrons « émis » par un petit élément de surface de la base dans un angle solide élémentaire. L'intégrale triple obtenue se calcule aisément. On trouve

$$\frac{N_{2b}}{N_{0b}} = \frac{C_0}{\cos\theta}\,\frac{l^2}{2(h^2+l^2)}, \qquad (1)$$

avec N_{0b}, nombre d'électrons primaires arrivant sur la base du cylindre; C_0, coefficient d'émission secondaire vraie pour $\theta = 0$; θ, angle d'incidence du faisceau primaire (pris par rapport à la normale); l, rayon du cylindre; h, hauteur.

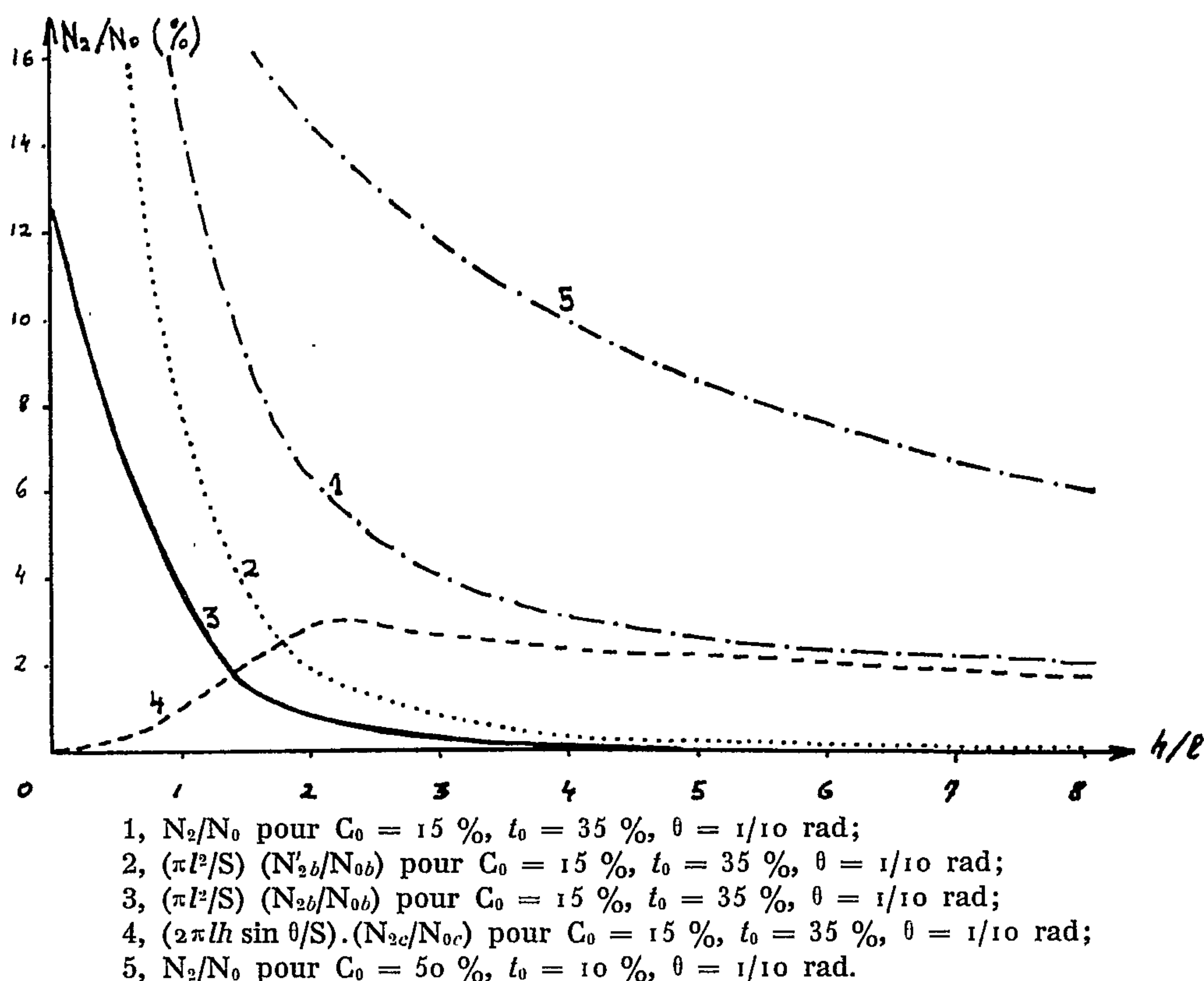
Un calcul analogue permet d'obtenir le nombre d'électrons « émis » par la face intérieure du cylindre, qui, elle aussi, est soumise au bombardement, l'angle d'incidence n'étant pas nul. Si N_{2c} est le nombre d'électrons « émis » par cette face et sortant du cylindre, N_{0c} le nombre d'électrons qui arrivent sur elle, on obtient

$$\frac{N_{2c}}{N_{0c}} = \frac{C_0}{\sin\theta}\,\frac{lh}{4(h^2+l^2)}. \qquad (2)$$

Pour le calcul des électrons « réfléchis » nous avons défini un coefficient T_0 égal au rapport du nombre d'électrons « réfléchis » et du nombre d'électrons incidents pour un angle $\theta = 0$. Nous avons trouvé pour l'émission de la base un résultat identique à (1) (en remplaçant C_0 par T_0), la loi de Lambert

étant applicable à ce cas comme nous l'avons dit plus haut. Quant aux réflexions sur la face intérieure du cylindre, il n'en n'a pas été tenu compte, la probabilité de sortie de ces électrons par l'orifice supérieur du cylindre étant évidemment voisine de zéro.

Nous avons fait la même étude pour l'élément de volume compris entre quatre cylindres, en assimilant cet élément à un parallélépipède rectangle de côté l. On obtient alors des intégrales quadruples. En remplaçant,



1, N_2/N_0 pour $C_0 = 15\ \%$, $t_0 = 35\ \%$, $\theta = 1/10$ rad;
2, $(\pi l^2/S)\ (N'_{2b}/N_{0b})$ pour $C_0 = 15\ \%$, $t_0 = 35\ \%$, $\theta = 1/10$ rad;
3, $(\pi l^2/S)\ (N_{2b}/N_{0b})$ pour $C_0 = 15\ \%$, $t_0 = 35\ \%$, $\theta = 1/10$ rad;
4, $(2\pi lh \sin\theta/S).(N_{2c}/N_{0c})$ pour $C_0 = 15\ \%$, $t_0 = 35\ \%$, $\theta = 1/10$ rad;
5, N_2/N_0 pour $C_0 = 50\ \%$, $t_0 = 10\ \%$, $\theta = 1/10$ rad.

dans les notations précédentes, N par n, nous avons trouvé

$$\frac{n_{2b}}{n_{0b}} = \frac{C_0}{\cos\theta}\,\frac{l^2}{2h^2}\left[1 - \frac{2l^2}{3h^2} + \frac{17l^4}{30h^4} - O\left(\frac{l^6}{h^6}\right)\right], \tag{3}$$

$$\frac{n_{2c}}{n_{0c}} = \frac{C_0}{\sin\theta}\,\frac{1}{8\pi}\left[\sqrt{1+\frac{l^2}{h^2}}\,\text{arctg}\,\frac{l}{h\sqrt{1+\frac{l^2}{h^2}}} - \frac{h}{4l}\,\text{Log}\,\frac{1+\frac{2l^2}{h^2}}{\left(1+\frac{l^2}{h^2}\right)^2} - \text{arctg}\,\frac{l}{h}\right]. \tag{4}$$

Le pourcentage d'électrons « réfléchis » par la base est donné par (3) en remplaçant C_0 par T_0.

Le nombre d'électrons arrivant sur chaque surface considérée est proportionnel au flux coupé par chacune. On peut tracer la courbe représentant le rapport du nombre N_2 d'électrons sortant d'une cible garnie de cylindres et du nombre N_0 d'électrons qui arrivent sur l'ensemble ainsi constitué,

en fonction du rapport l/h. En appelant S la surface bombardée égale à $4\,l\,(h \sin\theta + l)$ et en utilisant le signe prime pour les électrons « réfléchis », l'expression N_2/N_0 est

$$(5) \qquad \frac{N_2}{N_0} = \frac{\pi l^2}{S}\,\frac{N_{2b} + N'_{2b}}{N_{0b}} + \frac{(4-\pi)\,l^2}{S}\,\frac{n_{2b} + n'_{2b}}{n_{0b}} + \frac{2\pi l h \sin\theta}{S}\left(\frac{N_{2c}}{N_{0c}} + \frac{n_{2c}}{n_{0c}}\right).$$

Les approximations faites au cours des calculs nous limitaient au domaine où $h \geq 1$. Cependant la valeur des fonctions pour $h = 0$ était connue lorsqu'on connaissait C_0, T_0, θ et la surface soumise au bombardement, ce qui nous a permis de tracer complètement les courbes.

Sur le plan expérimental ([2]) nous avons réalisé un ensemble de détection correspondant à la courbe 1 (cible et cylindres de nickel, énergie du faisceau incident : 50 à 100 kV), avec $h = 6\,l$. D'après le graphique on devait recueillir plus de 97 % des électrons incidents : c'est ce que nous avons vérifié au moyen d'une grille de répulsion portée à un potentiel de — 100 V par rapport à la cible, et située au-dessus de l'ensemble de détection. Le courant obtenu lorsqu'on polarisait la grille était supérieur au courant recueilli sans grille, de presque 3 %, ce qui vérifie que les 3 % d'électrons qui réussissent à sortir des cylindres sont presque tous des électrons « émis » de faible énergie et que l'étude mathématique que nous venons de résumer donne des résultats numériques en bonne harmonie avec l'expérience.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

([1]) *Voir*, par exemple : G. Couchet, *Thèse*, Paris, 1953 et R. Goutte, *Thèse*, Lyon, 1959.

([2]) J.-P. Valentin, *Thèse 3e cycle*, Besançon, 1962.

(Laboratoire de Cristallographie-Physique, Besançon.)

ÉLECTRONIQUE. — *Caractéristiques de convertisseur thermoélectronique à charge d'espace compensée par un plasma de césium.* Note (*) de MM. **Jean-Edgar Picquendar**, **Eugène Dieulesaint** et **Philippe Defranould**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous avons réalisé deux types de convertisseurs thermoélectroniques dans lesquels la charge d'espace est compensée par un plasma naturel d'ions césium. Le chauffage de la cathode est obtenu, dans un premier modèle, par bombardement électronique et, dans un second modèle, par un rayonnement lumineux tombant sur la cathode. Nous avons obtenu un rendement maximal de 14 %, avec 115 A sous 0,72 V.

1. Le premier convertisseur étudié a une géométrie cylindrique. La cathode, en molybdène, est un cylindre de 1,25 mm d'épaisseur, 4 cm de longueur et 11 mm de diamètre extérieur. Ce cylindre est fermé à sa partie supérieure par une paroi d'épaisseur plus faible (0,5 mm) de façon à constituer une enceinte à vide (*fig.* 1). La diminution de l'épaisseur permet de lutter contre les fuites thermiques par conduction, vers la partie supérieure du montage. Un filament de tungstène émet des électrons, dans un vide poussé, et chauffe la cathode par bombardement électronique. L'anode en nickel est un cylindre concentrique à la cathode; l'espace interélectrodes est égal à 0,3 mm et un centrage très soigné a été fait lors du montage. Un anneau de céramique, étanche au vide, assure l'isolement électrique entre l'anode et la cathode. La surface des électrodes en regard est de 11,4 cm^2. La température de l'anode, réglable par un courant d'air, est mesurée par un thermocouple.

La mesure de la température de la cathode est, par contre, beaucoup plus difficile. Pour obtenir un ordre de grandeur, nous avons construit une diode de même géométrie, dont l'anode est percée d'un trou, fermé par une fenêtre transparente. Il est alors possible de faire des mesures à l'aide d'un pyromètre, et d'étalonner la température de cathode en fonction de la puissance fournie au filament, toutes choses égales par ailleurs.

Bien entendu, il est difficile d'apprécier l'incertitude qu'on commet, en faisant confiance à cet étalonnage, lorsqu'on utilise une diode réelle, sans fenêtre, et contenant du césium entre anode et cathode. Nous ne pouvons donner donc, actuellement, qu'un ordre de grandeur de la température de la cathode (2100°K dans l'expérience décrite ci-dessus).

2. Les électrons quittent la cathode en possédant une énergie égale au travail de sortie du molybdène (4,2 eV), traversant l'espace cathode-anode et en entrant dans l'anode, perdent l'énergie correspondant au travail de « rentrée ». Pour compenser la charge d'espace, on introduit du césium métallique (1 g par convertisseur) dans l'espace anode-cathode. La plus grande partie du césium se condense sur les points froids, où sa tempé-

rature est mesurée par un thermocouple. Nous admettrons également qu'une couche de césium recouvre l'anode, de sorte que le travail de rentrée qu'il faut considérer est de l'ordre de 1,8 V. Il reste donc, à chaque électron, une énergie de l'ordre de 2,5 eV, qu'il dépensera dans le circuit extérieur ainsi que dans la résistance interne du convertisseur.

Le césium métallique introduit dans le convertisseur fournit un plasma naturel; en effet, depuis les travaux de Langmuir [1] on sait que les atomes de césium (potentiel d'ionisation : 3,89 V) qui bombardent la surface d'un matériau de travail de sortie supérieure à 3,89 V s'ionisent, pourvu que la température soit suffisante; des courbes classiques [2] montrent que le taux d'ionisation est important lorsqu'on dépasse 1500°K, ce qui est le cas de la cathode.

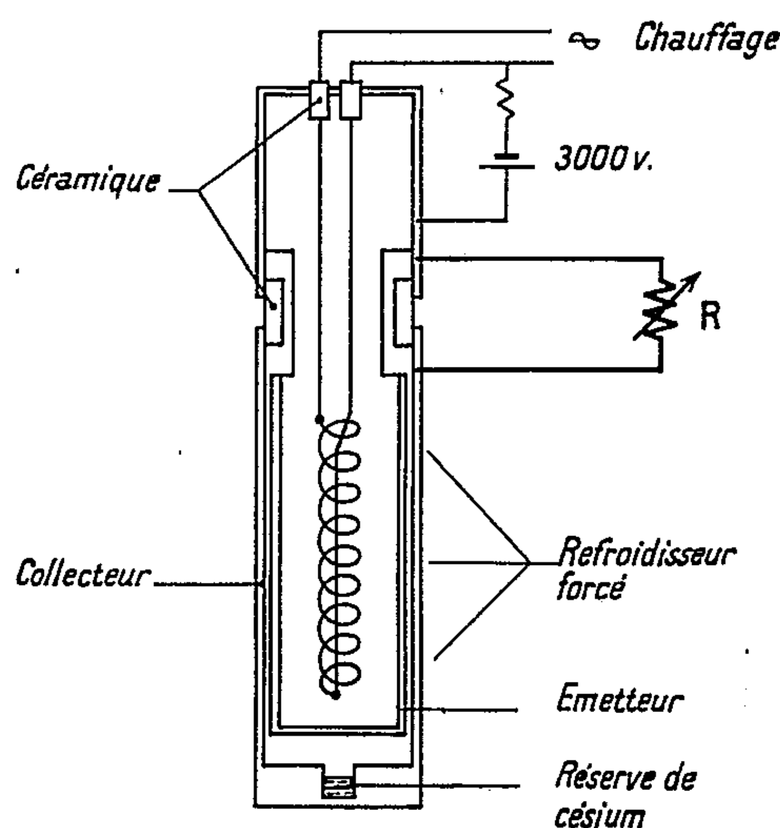


Fig. 1.

3. La figure 2 montre un exemple de caractéristique courant-tension d'un tel convertisseur; il est difficile d'obtenir le courant de court-circuit; en effet, le dernier point de la courbe correspond à une résistance de charge de 0,005 Ω, supportant 125 A. La courbe donnant la puissance débitée figure sur le schéma. La différence de potentiel à courant nul (la f. é. m) est de l'ordre de 2,7 V, ce qui montre que l'anode est effectivement recouverte de césium (sinon il faudrait tenir compte du travail de rentrée du nickel, supérieur à celui du molybdène, et le fonctionnement du convertisseur ne s'expliquerait pas).

Il est difficile d'évaluer la résistance interne. Si l'on admet une température des électrons de l'ordre de celle de la cathode, on trouve, en appliquant la formule de Spitzer [3] une résistance interne de l'ordre de quelques centièmes d'ohms, ce qui est compatible avec la chute de tension interne correspondant au courant maximal; quant à la chute de tension dans les gaines qui bordent les électrodes, elle doit être de l'ordre de $kT = 0,2$ eV.

La durée de vie d'un convertisseur est de l'ordre de quelques heures en service continu en débit maximal; la f. é. m diminue lentement. Comme on sait que le molybdène des cathodes devient poreux à haute température nous supposons que le césium se fixe dans ces pores, abaissant ainsi, en certains points le travail de sortie de la cathode.

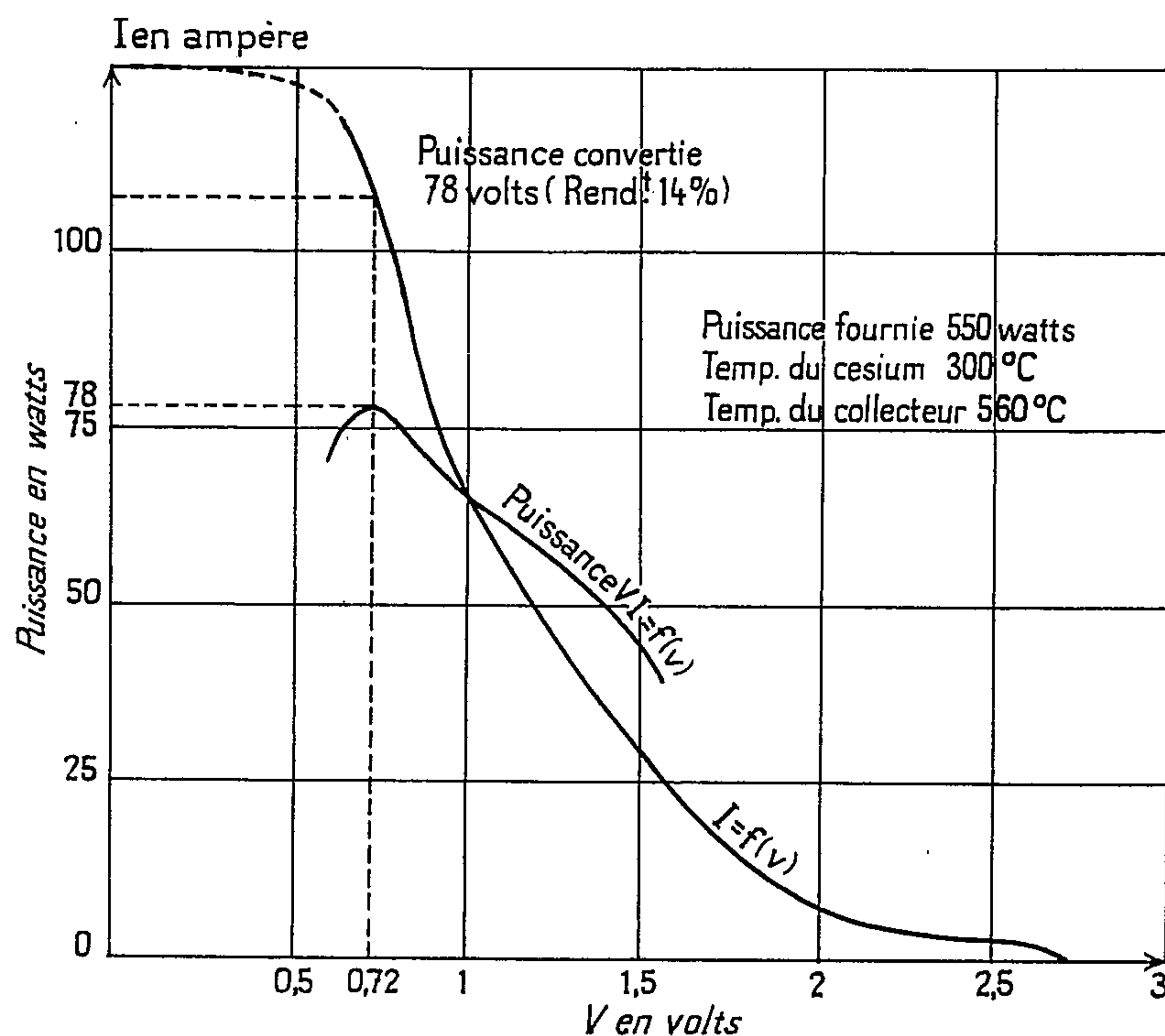


Fig. 2.

4. Nous avons également réalisé des convertisseurs à géométrie plane, muni d'une cathode imprégnée à l'aluminate de baryum de 12 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur, placée en face d'une anode de molybdène. L'espace interélectrode est de l'ordre de 0,5 mm. La charge d'espace est aussi compensée par un plasma naturel d'ions césium. La cathode, placée au foyer d'un miroir parabolique est chauffée par rayonnement. Nous avons obtenu une puissance maximale de l'ordre de 800 mW/cm² et un courant de 1,4 A en court-circuit.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) KINGDON et LANGMUIR, *Phys. Rev.*, 44, 1933, p. 423 à 453.

(2) NOTTINGHAM, *Cesium plasma diode as a heat to electrical power transducer* [KAYE and WELSH (*Direct conversion of Heat to Electricity*)].

(3) SPITZER, *Physique des gaz complètement ionisés*, Dunod, Paris.

ÉLECTRONIQUE. — *Contribution à l'étude du facteur de bruit des convertisseurs paramétriques pour les signaux à très basses fréquences.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Barret**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'amplification des signaux de fréquences très basses, est limitée par le bruit anormal des semi-conducteurs. La modulation par réactance améliore le facteur de bruit parce qu'une réactance n'est pas bruyante et que le gain peut être supérieur à un, grâce à la transposition en fréquence. Nous avons développé la théorie de la conversion paramétrique des très basses fréquences afin de formuler le facteur de bruit.

Dans cette étude de la conversion paramétrique des très basses fréquences, la réactance est modulée par la pompe seule. Si cette modulation est produite par le passage dans une réactance non linéaire d'un courant de pompe nous admettons que les signaux d'utilisation superposés sont faibles, hypothèse raisonnable pour le calcul du facteur de bruit. Les coefficients variables, conductif G*d*, capacitif C*d* ou inductif L*d*, sont alors des fonctions périodiques, décomposables en série de Fourier. Pour une capacité C*d* excitée par la pompe à la fréquence $\omega_1/2\pi$, nous avons

$$Cd(t) = C_0 + \sum_1^\infty C_n^* e^{-jn\omega_1 t} + C_n e^{+jn\omega_1 t},$$

Les conclusions de notre étude se résument ainsi :

1° Cette conversion paramétrique met en jeu quatre fréquences fondamentales : f_1, fréquence de la pompe; f_2, fréquence du signal et les fréquences $f_4 = mf_1 + f_2$, $f_3 = mf_1 - f_2$, des bandes latérales supérieures et inférieures de rang *m*. En effet, il est pratiquement impossible pour les très basses fréquences de séparer les bandes latérales de même rang.

2° La figure 1 montre une structure du convertisseur capacitif à conductance parallèle. Y_2 est un filtre de source dont l'admittance est infinie aux fréquences f_3 et f_4. Les admittances Y_3, Y_4 aux fréquences f_3, f_4 du filtre de sortie sont infinies à la fréquence f_2. L'admittance matricielle $(Z)^{-1}$ qui règle les échanges entre les sources de courant J_2, J_3, J_4 aux fréquences f_2, f_3, f_4 et les tensions résultantes V_2, V_3, V_4 est,

$$(1)\quad \begin{bmatrix} J_2 \\ J_3^* \\ J_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_0 + jC_0\omega_2 + Y_2 & G_1 + jC_1\omega_2 & G_1^* + jC_1^*\omega_2 \\ G_1^* + jC_1^*\omega_3 & G_0 - jC_0\omega_3 + Y_3^* & G_2 - jC_2^*\omega_3 \\ G_1 + jC_1\omega_4 & G_2 + jC_2\omega_4 & G_0 + jC_0\omega_4 + Y_4 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} V_2 \\ V_3^* \\ V_4 \end{bmatrix}.$$

3° Nous avons montré que le critère de stabilité se ramène à la recherche des zéros du déterminant de la matrice (1). La stabilité, le gain et la bande passante dépendent autant de la composition harmonique de l'excitation de pompe que de la non-linéarité de la réactance. Dans le cas d'une pompe

sinusoïdale, on annule les coefficients G_2, C_2, L_2 d'une part en connectant en parallèle deux dipôles non linéaires identiques et en les excitant en quadrature, et G_1, C_1, L_1 d'autre part, en les excitant en opposition.

4° Ce convertisseur ne peut servir d'amplificateur à résistance négative, pour les fréquences f_2 très inférieures à f_1, car l'admittance d'entrée est égale à la conductance G_0 positive.

Le gain en tension V_4/V_2 est celui d'un système bouclé de gain direct A et de contre-réaction R tel que

$$A = \frac{-jC_1\omega_1}{g_1 + j(X_1 + C_0\omega_1)}, \qquad R = \frac{C_2}{C_1}\frac{g_1 + G_0 + j[X_1 + (C_0 - C_2)\omega_1]}{g_1 + G_0 - j[X_1 + (C_0 - C_2)\omega_1]},$$

g_1 et X_1 sont la conductance et la susceptance de la charge à f_1. A l'accord $X_1 = -C_0\omega_1$, le gain en puissance W_0 et la sélectivité Y sont :

$$W_0 = \frac{C_1^2\omega_1^2}{(g_2 + G_0)^2(g_1 + G_0)^2}, \qquad Y = \left(1 + j\frac{f_2}{F_E}\right)\left(1 + j\frac{f_2}{F_S}\right)^2$$

g_2 est la conductance de source, F_E et F_S sont les fréquences de coupure des circuits d'entrée et de sortie.

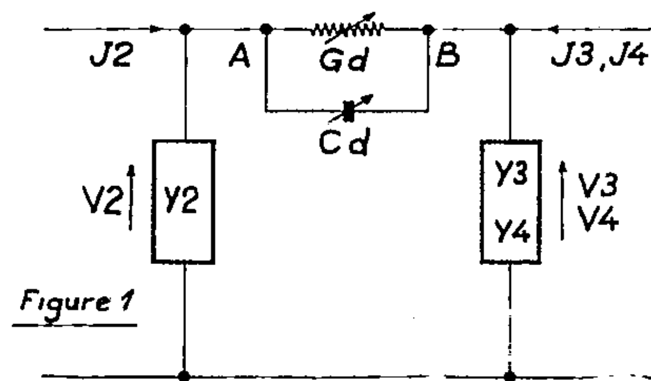


Figure 1

5° Lorsque la pompe n'est pas bruyante, le bruit est engendré par les éléments résistifs du réseau. Le facteur de bruit causé par la conversion paramétrique normale est

$$F = 1 + \frac{\theta_2}{T}\frac{G_0}{g_2} + \frac{|Z_{43}|^2 + |Z_{44}|^2}{|Z_{42}|^2}\frac{\theta_1}{T}\frac{G_0}{g_2},$$

θ_1 et θ_2 représentent les températures de bruit de la jonction dans les bandes f_1 et f_2 ; Z_{42}, etc., sont les impédances de transfert de la matrice [Z] inverse de la matrice (1). F est minimal lorsque la charge inductive est accordée sur C_0 à la fréquence f_1. Ce minimum F_m ne dépend pas de C_2 :

$$F_m = 1 + \frac{\theta_2}{T}\frac{G_0}{g_2} + \frac{\theta_1}{T}\frac{G_0}{g_2}\left(\frac{G_0 + g_1}{C_1\omega_1}\right)^2,$$

F_m passe par un minimum dont la partie principale F_{mm} est

$$F_{mm} = 1 + \frac{G_0}{C_1\omega_1}\frac{2\sqrt{\theta_1\theta_2}}{T} \qquad \text{pour} \quad g_2 = C_1\omega_1\left[\frac{\theta_2}{\theta_1} + \frac{G_0^2}{C_1^2\omega_1^2}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Le bruit est d'autant plus faible que le coefficient $C_1\omega_1/G_0$ est élevé.

6° Lorsque la pompe est bruyante, son influence sur le facteur de bruit se fait sentir de deux façons.

— D'abord, le bruit peut provenir d'un couplage électrique entre la pompe et le réseau. Cet effet est nul quand la variation de la réactance est causée par une excitation mécanique, optique, etc.

Lorsqu'il y a couplage électrique, ce bruit est annulé en l'absence de signal par la disposition en pont de dipôles non linéaires.

Enfin, si le convertisseur est symétrisé, il reste encore un bruit de pompe causé par l'instabilité en amplitude et en fréquence de l'excitation. Il y a convers ion erratique en présence d'un signal.

Chaque composante N_n de bruit de pompe, à la fréquence $f_1 - F_n$, donne naissance à cinq raies « capacitives » ΔC_1, ΔC_2, leur conjugué et ΔC_0, aux fréquences $f_1 \pm F_n$, $2f_1 \pm F_n$ et F_n. Les écarts quadratiques moyens relatifs $\overline{\Delta C_0^2}/C_0^2$, $\overline{\Delta C_1^2}/C_1^2$, et $\overline{\Delta C_2^2}/C_2^2$ dans la bande df, sont proportionnels au rapport du bruit de pompe N à l'excitation P. Les coefficients de proportionnalité B_0, B_1, B_2 se calculent à partir des formules de Fourier donnant C_0, C_1 et C_2.

La tension matricielle du signal [V] de fréquences f_2, $f_1 \pm f_2$, produite par la conversion normale [Z] du courant signal [J], subit la conversion erratique ΔC définie par l'admittance matricielle [N] aux cinq fréquences F_n, $f_1 \pm F_n$, $2f_1 \pm F_n$. Le courant matriciel de bruit $[I_B]$ qui en résulte, contient les 10 fréquences : $f_2 \pm F_n$ et $f_1 \pm f_2 \pm F_n$. $[I_B]$ subit alors la conversion normale [Z] et produit la tension de bruit $[V_B]$ tel que

$$[V_{B+}] = [Z].[N_+].[Z].[J] \tag{2}$$

Pour une capacité non linéaire, nous avons par exemple :

$$[N_+(\Omega_n)] = j\begin{bmatrix} \omega_2 + \Omega_n & 0 & 0 \\ 0 & \omega_1 - \omega_2 - \Omega_n & 0 \\ 0 & 0 & \omega_1 + \omega_2 + \Omega_n \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \Delta C_0 & \Delta C_1 & \Delta C_1 \\ -\Delta C_1 & -\Delta C_0 & -\Delta C_2 \\ \Delta C_1 & \Delta C_2 & \Delta C_0 \end{bmatrix}.$$

Le facteur de bruit F_p, correspondant, se calcule à partir de (2) pour les raies latérales de bruit : V_{4+}, V_{4-}, V_{3+}, V_{3-}.

$$F_p = \frac{1}{4kg_2 T\,df}\left(\frac{|V_{4+}|^2 + |V_{4-}|^2}{|Z_{42}|^2} + \frac{|V_{3+}|^2 + |V_{3-}|^2}{|Z_{32}|^2}\right).$$

Par exemple avec les hypothèses

$$X_1 = -C_0\omega_1, \qquad f_2 \ll f_1, \qquad F_n \ll f_1, \qquad C_2 \ll C_1$$

nous avons, en présence d'un signal J_2, de puissance disponible S :

$$F_p = 2\frac{S}{P}\frac{N(f)}{kT}\left(B_0\frac{C_0\omega_1}{g_1 + G_0} - B_1\right)^2,$$

$N(f)/kT$ est le facteur de bruit de la pompe, de puissance P.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Détermination des constantes optiques des cristaux de chlorate et de bromate de sodium à partir des spectres de réflexion infrarouge.* Note (*) de Mlle **Martine Debeau**, transmise par M. Auguste Rousset.

La mesure du facteur de réflexion dans l'infrarouge, sous incidence normale, de monocristaux cubiques de chlorate et de bromate de sodium (groupe T^4-P $2_1 3$), a été faite pour déterminer, à partir du spectre de réflexion, les constantes optiques de ces deux corps.

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer simple faisceau, muni d'un prisme de NaCl qui limite le domaine spectral d'étude à 5-15 μ, et modifié pour permettre l'étude de la réflexion ([1]). Le facteur de réflexion du cristal est comparé à celui, supposé égal à 1, d'un miroir aluminé.

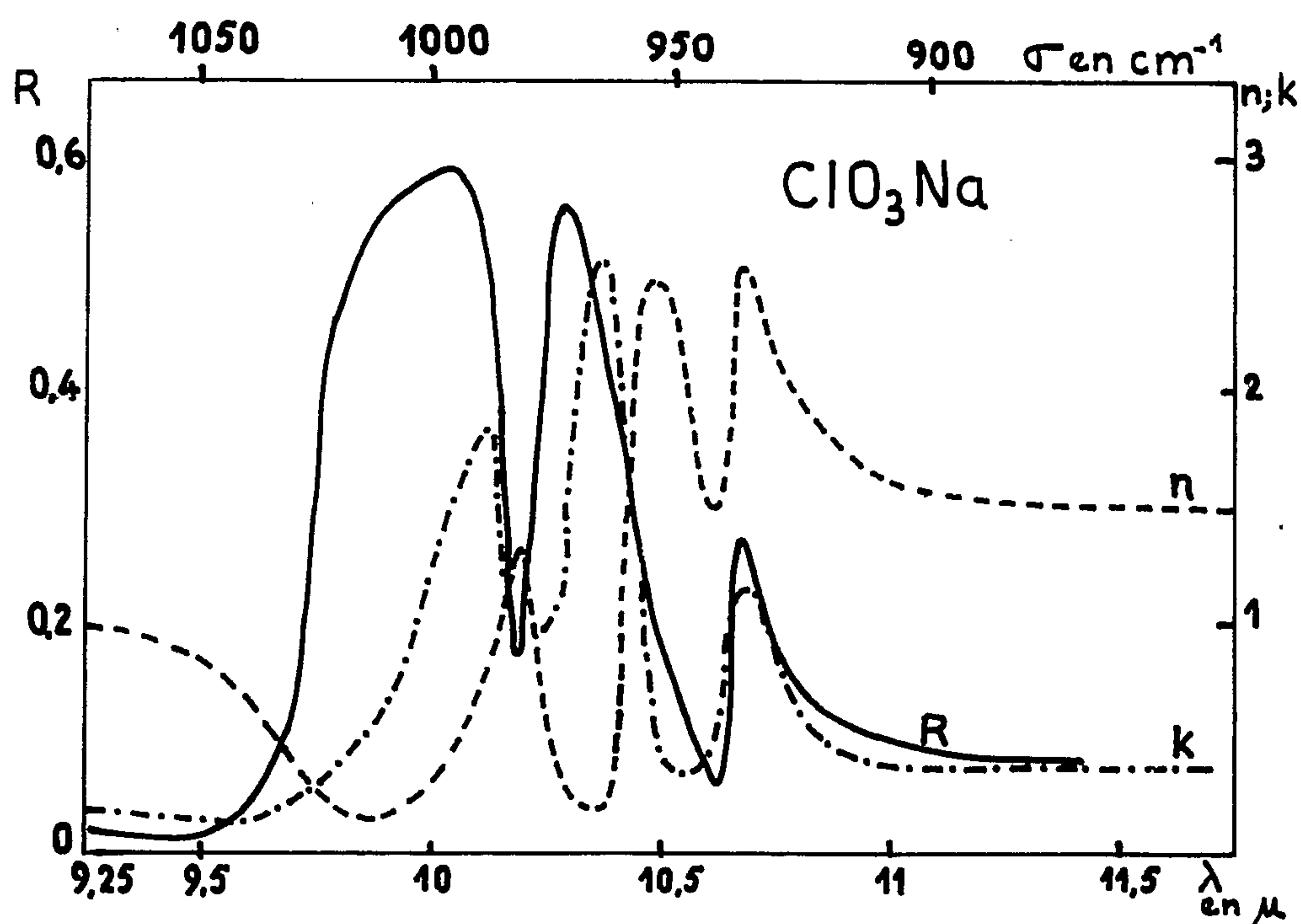


Fig. 1.

Les ions ClO_3^- et BrO_3^-, qui ont en solution la symétrie C_{3v}, ont dans le cristal la symétrie C_3. Les ions gardant leur axe ternaire, les deux vibrations dégénérées de type E, ν_4 et ν_3, ne se décomposent pas en deux vibrations simples. Mais, la maille cristalline contenant quatre molécules homologues, le couplage existant entre les ions provoque la multiplication des

vibrations. Les oscillations de type A (ν_1 et ν_2) donnent deux raies : 1A et 1F, et celles de type E (ν_3 et ν_4) donnent trois raies : 1E et 2F. Seules les oscillations de type F sont actives en infrarouge. Nous ne donnerons ici que les résultats relatifs aux vibrations ν_1 et ν_3.

Le calcul des constantes optiques d'un corps a été fait à partir de la mesure du facteur de réflexion R de ce corps (2). Pour pouvoir apprécier l'exactitude des valeurs des fréquences d'absorption calculées par cette méthode, nous avons enregistré, dans le même domaine, le spectre d'absorption infrarouge des deux corps pulvérisés, en suspension dans la vaseline, à l'aide d'un spectrophotomètre de Perkin-Elmer n° 221.

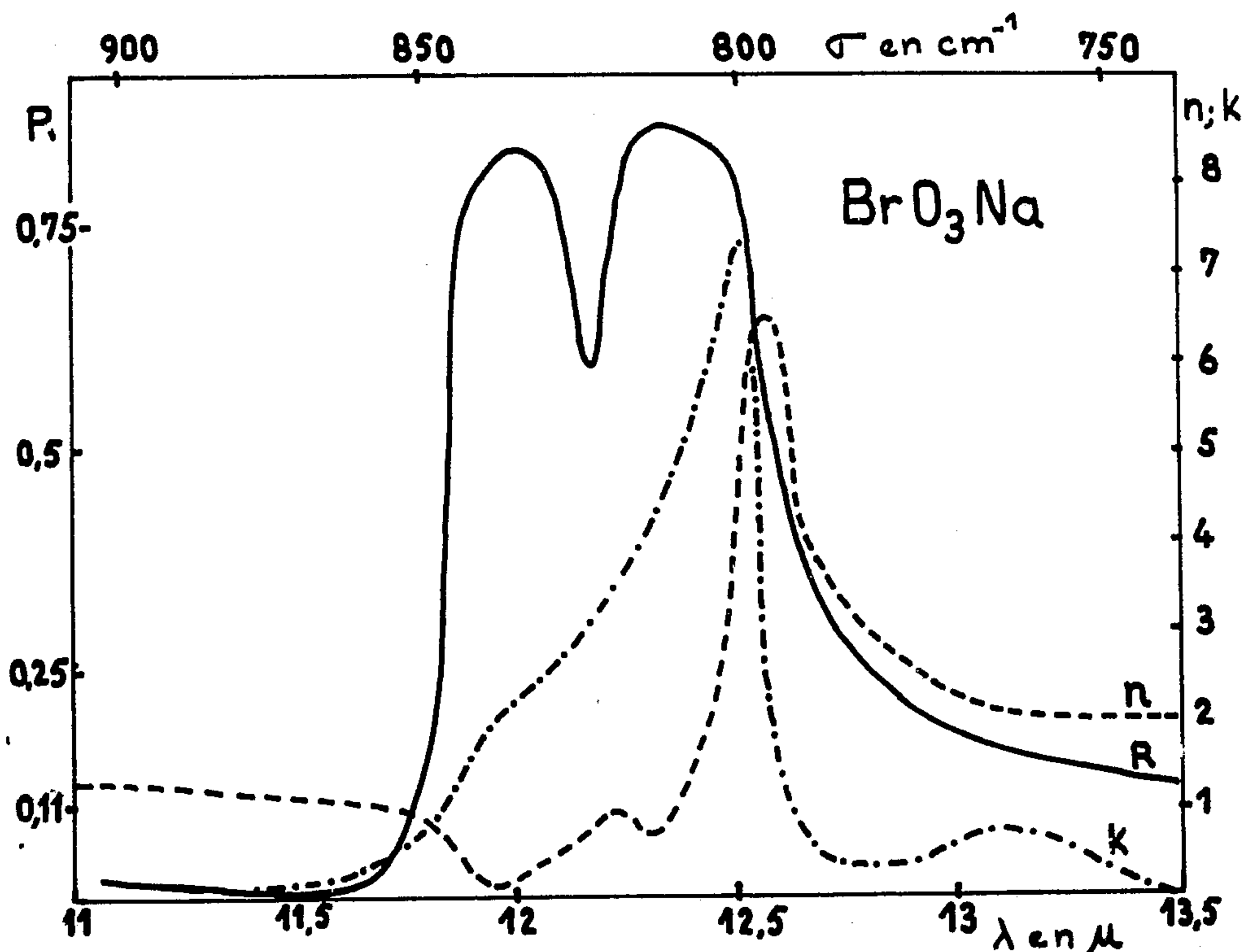


Fig. 2.

Bien que le calcul s'applique en principe à des bandes de réflexion isolées, les spectres d'absorption sont en accord avec les spectres de réflexion, eux-mêmes en accord avec les spectres obtenus précédemment [(3), (4), (5)], et les fréquences mesurées sont très voisines des fréquences calculées.

Le tableau (I) rassemble les résultats.

L'interprétation, différente de celle-ci, que donne Duverney (5) de la bande 973 cm^{-1} du chlorate de sodium, s'appuie sur l'hypothèse de l'existence dans le cristal d'une molécule ClO_3Na (7). Une simple considération des distances interatomiques montre pourtant la nette séparation de Na d'une part, et du groupement ClO_3 d'autre part. On trouverait, vers les

longueurs d'onde beaucoup plus grandes, les oscillations mutuelles de Na^+ et du groupement ClO_3^- considéré alors comme un tout indéformable vis-à-vis de son partenaire.

	Réflexion.	Absorption mesurée.	Absorption calculée.	Raman ([6]).	Attribution.
$NaClO_3$	937	935	936	933	ν_1
	973	969	964	966	ν_3
	996	990	988	984	ν_3
$NaBrO_3$	810	795	800	795	ν_1
	833	822	?	822	ν_3

D'autre part, l'intersection des courbes $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ représente la longueur d'onde longitudinale, qui ne donne pas de bande d'absorption ou de réflexion visible en infrarouge, mais qui peut donner une bande de diffusion visible dans le spectre Raman, si le cristal n'a pas de centre de symétrie ([8]), ce qui est le cas ici. On retrouve bien, par le calcul, pour les longueurs d'onde longitudinales associées à la vibration fondamentale ν_3, les valeurs mesurées sur des spectres Raman ([6]) :

9,75 μ, soit 1026 cm^{-1} pour ClO_3Na.
11,81 μ, soit 847 cm^{-1} pour BrO_3Na.

(*) Séance du 18 décembre 1962.
([1]) P. Boillet, *J. Phys. Rad.*, (sous presse).
([2]) F. Abelès et J. P. Mathieu, *Ann. Phys.*, 13e série, 3, 1958, p. 5.
([3]) C. Schaeffer et M. Schubert, *Z. Krist.*, 7, 1921, p. 309.
([4]) G. Laski, *Z. Krist.*, 65, 1927, p. 607.
([5]) R. Duverney, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1954.
([6]) L. Couture et J. P. Mathieu, *Ann. Phys.*, 12e série, 3, 1948, p. 521.
([7]) Shanta Kumari, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, A 28, 1948, p. 500.
([8]) H. Poulet, *Ann. Phys.*, 12e série, 10, 1955, p. 908.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.*)

RAYONS X. — *Spectre d'absorption* M *du plutonium.* Note (*) de Mlle **Yvette Cauchois**, Mme **Christiane Bonnelle** et M. **Louis de Bersuder**, présentée par M. Francis Perrin.

Les études entreprises sur les spectres X des éléments transuraniens ont été étendues au spectre d'absorption M, grâce à un montage réalisé spécialement qui comporte un spectrographe à focalisation sous hélium. Les cinq discontinuités du plutonium métallique ont été mesurées.

Poursuivant l'étude des spectres X des éléments transuraniens entreprise dans notre laboratoire avec l'appui du Commissariat à l'Énergie atomique, nous nous sommes proposés d'analyser le spectre M du plutonium. Nous avons réalisé un montage comprenant un spectrographe à cristal courbé sous 250 mm de rayon utilisé par réflexion sous atmosphère d'hélium qui doit permettre l'analyse des longueurs d'onde comprises entre environ 1,8 et 4,5 Å. Ce montage est donc susceptible de fournir, outre les spectres K des éléments ^{25}Mn à ^{17}Cl et L de ^{59}Pr à ^{44}Ru, les spectres M de ^{96}Cm à ^{84}Po, inclusivement. Il comporte : une enceinte spectrographique contenant de l'hélium sous une pression voisine de 1 atm; un châssis photographique cylindrique de 250 mm de diamètre qui se fixe à cette enceinte, mais à l'extérieur; un tube à rayons X, démontable, indépendant du spectrographe, aisément mis en place avec une précision suffisante, grâce à des guidages mécaniques.

La réalisation d'une cuve spectrographique close, étanche à l'air ambiant, où circule de l'hélium en faible dépression par rapport à l'atmosphère extérieure, est faite pour éviter toute contamination du laboratoire au cas d'éventuelles contaminations internes du spectrographe. Il est donc possible d'y placer des échantillons actifs; ceux-ci sont introduits par l'intermédiaire d'une petite boîte à gants fixée sur l'un de ses côtés, baignée par la même atmosphère d'hélium. Le rayonnement émis par le tube, en sort par sa fenêtre en béryllium de 40 μ d'épaisseur, franchit une très petite lame d'air et entre dans l'enceinte spectrographique par une large fenêtre obturée par du mylar de 6 μ d'épaisseur, recouvert d'une couche d'aluminium de quelques dixièmes de micron qui la rend opaque à la lumière.

Le spectrographe comporte trois porte-cristaux qui sont montés sur une glissière de précision; dans chacun est courbée une lame cristalline de nature et d'orientation choisies; un dispositif commandé de l'extérieur permet d'amener l'un ou l'autre en position de travail. Il est ainsi possible d'analyser, dans des conditions variées, tout le large domaine de longueur d'onde indiqué, sans ouvrir l'appareil. Du côté du porte-film, la cuve spectrographique est obturée par une paroi en mylar de 6 μ d'épaisseur. L'émulsion du film photographique se trouve amenée soigneusement en coïncidence avec le cylindre de focalisation matérialisé par une pièce dont

l'usinage et la mise en place par rapport aux porte-cristaux ont dû être réalisés avec une grande précision. Les cristaux doivent avoir une grande perfection et une courbure rigoureuse. Toutes ces exigences sont essentielles pour l'obtention de spectres à haute résolution, de contraste optimal, mesurables avec précision. Grâce à un obturateur, la mise en place du porte-film s'effectue facilement au jour; le spectrographe muni du porte-film est alors parfaitement étanche à la lumière.

Le spectrographe peut tourner autour d'un axe passant par la génératrice médiane des cristaux, le tube restant fixe, de telle sorte que l'angle de Bragg varie de 25 à 80°. Ce réglage ne demande pas une haute précision. Le domaine d'angle accessible, la nature des cristaux et des systèmes réflecteurs utilisables, ainsi que l'absorption du rayonnement par les milieux traversés (essentiellement les fenêtres), justifient la gamme de longueurs d'onde indiquée. A l'intérieur du spectrographe, des caches doivent limiter convenablement les faisceaux pour éviter tout rayonnement direct ou parasite dans la région du spectre; ils doivent être commandés de l'extérieur. Le montage a été mis à l'épreuve dans notre laboratoire par une étude précise du spectre d'absorption M de l'uranium, puis il a été transporté dans le Département du Plutonium du Commissariat à l'Énergie atomique, afin d'être utilisé pour un programme d'étude en collaboration avec MM. E. Grison, P. Regnaut et F. Sebilleau.

Pour obtenir tout d'abord le spectre d'absorption M du plutonium métallique [5], nous avons utilisé des écrans autonomes, autoprotégés, préparés par évaporation sous vide et contrôlés suivant une méthode due à l'un de nous [1] déjà appliquée pour le spectre L [2]. Ces écrans. ne pourraient être placés dans un spectrographe vidé, car il risquerait de se produire une dispersion dangereuse du plutonium. Au contraire, aucune contamination n'a été observée jusqu'à présent dans notre montage; elle serait d'ailleurs sans gravité.

Voici quelques indications sur les conditions d'expérience [6]:

M_V et M_{IV} : cristal analyseur de quartz, réflexion $(1\,1\bar{2}0)$, dispersion environ 15 uX/mm, soit 18 eV/mm sur le cliché photographique, quantité de plutonium variable de 0,3 à 1 mg/cm², rayonnement du tungstène excité à 7 kV; M_{III} : quartz (0001) donnant 9 uX/mm, soit 16 eV/mm : 1,5 à 2 mg/cm² de plutonium; M_{II} et M_I : quartz (0001) donnant 11 uX/mm, soit 28 eV/mm; 1,5 à 2,5 mg/cm² de plutonium; 9 kV.

Références : Raies K de Cu, Ni, Co, Fe, Cr, et Ti.

Le rôle de l'épaisseur sur l'aspect du spectre est très important. Les dépouillements corrects en fréquence comme en intensité, nécessitent une longue analyse photométrique. Pour M_{IV} et M_V, la présence de « raies blanches », c'est-à-dire les variations rapides considérables du coefficient d'absorption au voisinage de la discontinuité, relativement au saut d'absorption correspondant, nécessitent des précautions particulières. Les mesures ont donné les résultats du tableau ci-après.

	Déterminations expérimentales					Niveaux calculés (eV).
	λ(uX).					
	Mesures antérieures	Auteurs.		$\frac{\nu}{R}$.	eV.	
M_V	3 320		3 278,$_2$	277,9$_8$	3 773,$_6$	377$_4$
		R. B.	3 276,$_1$	278,1$_6$	3 776,$_0$	–
M_{IV}	–		3 117,$_8$	292,2$_8$	3 967,$_7$	396$_8$
		R. B.	3 116,$_1$	292,4$_4$	3 969,$_9$	–
M_{III}	2 716		2 709,$_8$	336,2$_9$	4 565,$_1$	456$_2$
		min.	2 705	336,9	4 573	–
M_{II}	–		2 229,$_5$	408,7$_3$	5 548,$_5$	554$_6$
M_I	2 113		2 087,$_7$	436,4$_9$	5 925,$_4$	592$_8$

Nous constatons l'accord entre les valeurs des énergies correspondant aux discontinuités d'absorption mesurées, et les valeurs des niveaux calculées à partir de la discontinuité d'absorption L_{III} du métal et des fréquences des émissions L convenables résultant de nos mesures antérieures sur le spectre L [(2), (3)], compte tenu des erreurs expérimentales probables. Il est à remarquer que la précision sur les niveaux d'énergie des atomes les plus lourds serait meilleure si l'on prenait comme valeur de référence l'énergie d'une discontinuité M, au lieu de prendre selon l'usage celle de la discontinuité L_{III}. Dans nos travaux sur le plutonium, les erreurs probables résultant des imprécisions sur les longueurs d'onde sont respectivement de 1,3 eV pour L_{III} et de 0,3 eV pour M_{III}, par exemple.

Rappelons que J. L. Bobin et J. Despres (4) dans une étude avec la sonde de Castaing avaient cru observer, en absorption propre, les discontinuités M_I, M_{III} et M_V (mais non M_{II} ni M_{IV}). Cependant, les valeurs publiées diffèrent fortement des nôtres et ne se placent pas dans la systématique des niveaux d'énergie.

(1) L. DE BERSUDER, Rapports C. E. A. n° 1792, 1961.
(2) Y. CAUCHOIS, L. DE BERSUDER et I. MANESCU, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1042.
(3) Y. CAUCHOIS et I. MANESCU, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1433.
(4) J. L. BOBIN et J. DESPRES, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1302.
(5) Isotope 239, phase α.
(6) M. Courtois et Mme Guesnier ont contribué à l'expérimentation.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectre de Zeeman, à basse température, de monocristaux du chlorure double de cobalt et de césium*, $CoCs_3Cl_5$. Note (*) de Mme **Nicole Pelletier-Allard**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude de l'absorption optique de $CoCs_3Cl_5$, dans un champ magnétique, permet la détermination de facteurs de séparation spectroscopique et met en évidence l'existence d'un changement de phase cristalline provoquant un abaissement de la symétrie.

Les spectres d'absorption optique des composés du cobalt diffèrent, suivant l'entourage de l'ion Co^{2+} dans le cristal. Dans les sels hydratés, où l'ion Co^{2+} se trouve au centre d'un octaèdre de molécules d'eau, la largeur des raies d'absorption ne permet pas leur étude par l'effet Zeeman. Mais, dans le cas du chlorure double anhydre $CoCs_3Cl_5$, nous avons pu observer la décomposition de la raie 17 308 cm^{-1}, relativement très fine ([1]).

L'ion Co^{2+} est ici entouré d'un tétraèdre d'ions Cl^-, de symétrie $\bar{4}\,2\,m$ ([2]). Le champ cubique décompose le niveau de base de l'ion libre $^4F_{9/2}$ en trois niveaux, dont le plus bas correspond à un état orbital simple $^4A_2$ [([3]), ([4])]. Le quadruplet de spin (S = 3/2) se décompose, dans le champ quadratique, en deux doublets de Kramers distants de 2 D. La décomposition de ces doublets par un champ magnétique s'interprète au moyen de l'halmiltonien de spin ([5]) :

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta (H_x S_x + H_y S_y) + D\left(S_z^2 - \frac{5}{4}\right),$$

la direction z étant parallèle à l'axe quaternaire ($g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$, facteurs de décomposition spectroscopique pour les champs parallèles et perpendiculaires à l'axe z; β, magnéton de Bohr; H_i et S_i, composantes respectives du champ magnétique et du pin suivant l'axe i).

Les valeurs expérimentales suivantes ont été obtenues au moyen de la résonance paramagnétique : $g_{\parallel} = 2{,}32 \pm 0{,}04$, $g_{\perp} = 2{,}27 \pm 0{,}04$, $D = -4{,}5\ cm^{-1}$ (c'est-à-dire que le niveau $m_s = \pm 3/2$ est le plus bas, m_s étant le nombre quantique magnétique de spin).

Les faits que nous avons observés en étudiant un cristal de $CoCs_3Cl_5$ au moyen de l'effet Zeeman, sont plus complexes. Celui-ci, en effet, n'a pas une symétrie de révolution autour de l'axe z, alors qu'une telle anisotropie n'était pas apparue dans le spectre d'absorption en l'absence de champ magnétique.

Il faut donc considérer, pour interpréter les résultats, un hamiltonien de spin de la forme

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\beta H_z S_z + g_x\beta H_x S_x + g_y\beta H_y S_y + D\left(S_z^2 - \frac{5}{4}\right) + E(S_x^2 - S_y^2)$$

(où E est le paramètre du champ cristallin caractéristique d'une symétrie non axiale).

Les expériences ont été faites à 20, 4,2 et 1,6°K sur des monocristaux orientés, avec des champs magnétiques compris entre 15 000 et 40 000 gauss.

L'observation des intensités relatives des raies aux trois températures permet, par application de la formule de Boltzmann :

$$N_i = N_0 \exp\left(-\frac{W_i - W_0}{kT}\right)$$

(où N_0 est la population du niveau le plus bas, d'énergie W_0, et N_i la population du niveau d'énergie W_i), de déterminer de quels sous-niveaux de base sont issues les transitions. Seuls sont peuplés, aux températures utilisées, les sous-niveaux de base correspondant au doublet de Kramers le plus bas, c'est-à-dire $m_s = \pm 3/2$.

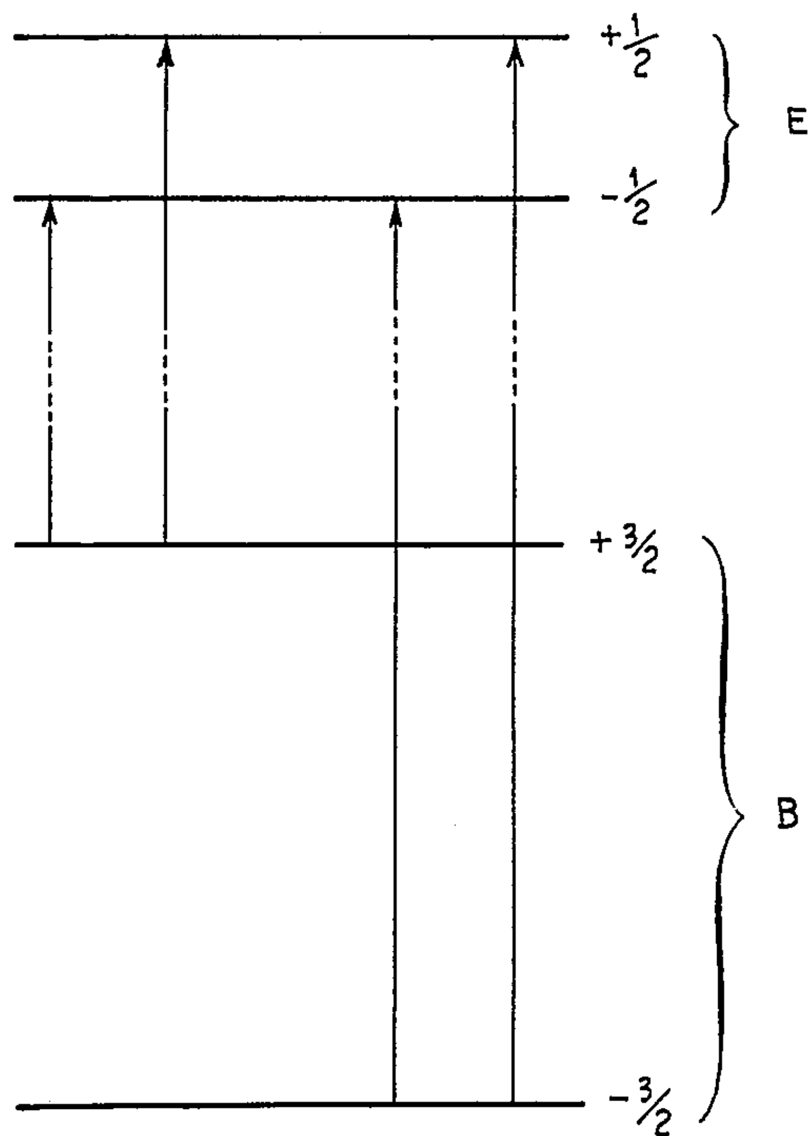


Fig. 1.

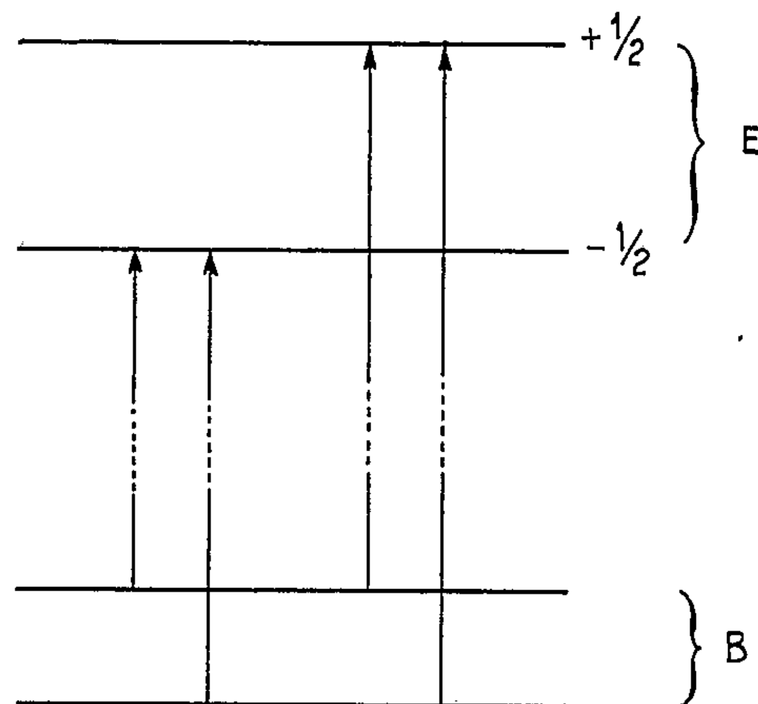


Fig. 2.

Champ magnétique parallèle à l'axe z du cristal. — L'interprétation des spectres de Zeeman peut se faire à l'aide du schéma de la figure 1.

Les énergies des sous-niveaux, pour un cristal biaxe dans lequel $E \ll D$, sont très sensiblement égales à $\nu_0 \pm m_s g_{\parallel} \beta H$ (ν_0, énergie du niveau dans un champ nul). Dans les spectres obtenus, les sous-niveaux s'écartent bien de façon linéaire en fonction du champ.

Pour le niveau de base, la séparation $3 g_{\parallel} \beta H$ observée donne $(g_B)_{\parallel} = 2,34 \pm 0,03$, résultat en accord avec celui obtenu en résonance paramagnétique.

En prenant égal à $\pm 1/2$ le nombre quantique effectif de spin du niveau excité, on obtient de la même façon $(g_E)_{\parallel} = 2,15 \pm 0,01$.

Champ magnétique perpendiculaire à l'axe z du cristal. — La comparaison des spectres a permis de déterminer le schéma de transition de la figure 2.

L'écartement des sous-niveaux excités varie encore linéairement en fonction du champ, et permet d'obtenir la valeur du facteur de séparation spectroscopique $(g_E)_{\perp} = 2,58 \pm 0,07$.

Dans le cas des sous-niveaux de base, perturbés par la proximité du second doublet de Kramers, l'expérience, en accord avec la théorie, montre que leur écartement n'est pas proportionnel au champ. De plus, nous avons constaté que, pour une même valeur du champ magnétique, la distance entre les sous-niveaux dépend de l'orientation du cristal autour de l'axe *z*. La différenciation, entre les deux axes binaires se déduisant l'un de l'autre par une opération de symétrie dans la phase quadratique, se fait de façon aléatoire au cours des différents refroidissements, ce qui nous a amenés à utiliser un dispositif permettant de faire tourner le cristal dans le liquide réfrigérant.

L'étude optique de $CoCs_3Cl_5$, dans un champ magnétique, a permis de déceler un abaissement de la symétrie du cristal. Celui-ci subirait donc, entre la température ordinaire et 20°K, un changement de phase se manifestant par une modification du champ cristallin autour de l'ion cobalt.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) N. ALLARD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3970.
(2) H. M. POWELL et A. F. WELLS, *Chem. Soc.*, 1935, p. 359.
(3) B. BLEANEY et K. W. H. STEVENS, *Rep. Prog. Phys.*, 16, 1953, p. 144.
(4) L. E. ORGEL, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1004-1014.
(5) K. D. BOWERS et J. OWEN, *Rep. Prog. Phys.*, 18, 1955, p. 348.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Propriétés de quelques composés ternaires semi-conducteurs*. Note (*) de M. **Patrick Leroux-Hugon**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Les composés ternaires de formule générale $A^{II} B^{IV} C_2^{V}$ où A est un métal divalent (zinc ou cadmium), B un métal tétravalent (germanium ou étain) et C l'arsenic, sont des semi-conducteurs. Ces composés dérivent par substitution isoélectronique de composés III-V comme InAs ou GaAs; ils possèdent la structure quadratique de la chalcopyrite, sauf $ZnSnAs_2$ qui possède une variété quadratique et une variété cubique (structure de la blende de zinc) dans laquelle les atomes de zinc et d'étain se répartissent au hasard dans les sites métalliques [(1), (2), (3)]. Il a semblé intéressant d'étudier les variations des propriétés électriques et thermiques lorsqu'on passe du composé binaire aux composés ternaires isoélectroniques.

Nous avons préparé ces composés à partir d'éléments très purs (99,999 %) mélangés en quantité stœchiométrique, soit par fusion en ampoule scellée, soit par réaction à température inférieure à la température de fusion. Les diagrammes de rayons X ont permis de vérifier les valeurs des paramètres cristallins proposés par Pfister [(1), (2)]; par des analyses thermiques différentielles, nous avons précisé les températures de fusion t_f et les températures au-dessous desquelles les phases étudiées cessent d'être stables t_t (tableau I).

Tableau I.

	$CdSnAs_2$.	$CdGeAs_2$.	$ZnGeAs_2$.	$ZnSnAs_2$.
t_f (°C)	595	670	875	775
t_t (°C)	554	630	812	$\sim$700

On a mesuré, sur des échantillons de différentes puretés et à différentes températures, le pouvoir thermoélectrique Q, la résistivité et la constante de Hall R_H, ce qui permet de calculer la concentration des porteurs et leur mobilité de Hall μ. On a mesuré également la conductivité thermique $\varkappa$ et la diffusivité de ces matériaux avec l'appareillage décrit par Weill (4). On a calculé, grâce à la loi de Wiedemann-Franz, la contribution électronique à la conductivité thermique, qui se trouve négligeable sauf dans le cas de $CdSnAs_2$; ce sont donc les contributions de réseau à la conductivité thermique $\varkappa_R$ qui sont données. On a porté dans le tableau II les résultats des mesures effectuées à la température ambiante (les valeurs entre parenthèses sont incertaines, les échantillons étant quelque peu fissurés).

TABLEAU II.

	Type.	Q(μV/°C).	R_H(cm³/A.s).	μ(cm²/V.s).	$\frac{m^*}{m_0}$.	$\varkappa_R$(mW/cm°C).
$CdGeAs_2$......	*n*	— 47	— 3,15	(70)	0,024	40
	n	— 93	— 21,2	(33)	0,014	
$CdSnAs_2$......	*n*	— 79	— 2,5	4 100	0,049	70
$ZnGeAs_2$......	*p*	+ 129	0,06	(4,4)	-	114
	p	+ 173	0,20	(8,3)	0,74	
$ZnSnAs_2$......	*p*	106	0,09	20	0,64	74
	p	315	5,25	24	0,27	

Du pouvoir thermoélectrique et de la constante de Hall on peut déduire la masse effective de densité d'états des porteurs de charge, m^*, connaissant l'indice de dispersion r. On a fait ce calcul avec les données du tableau II en supposant $r = 0$.

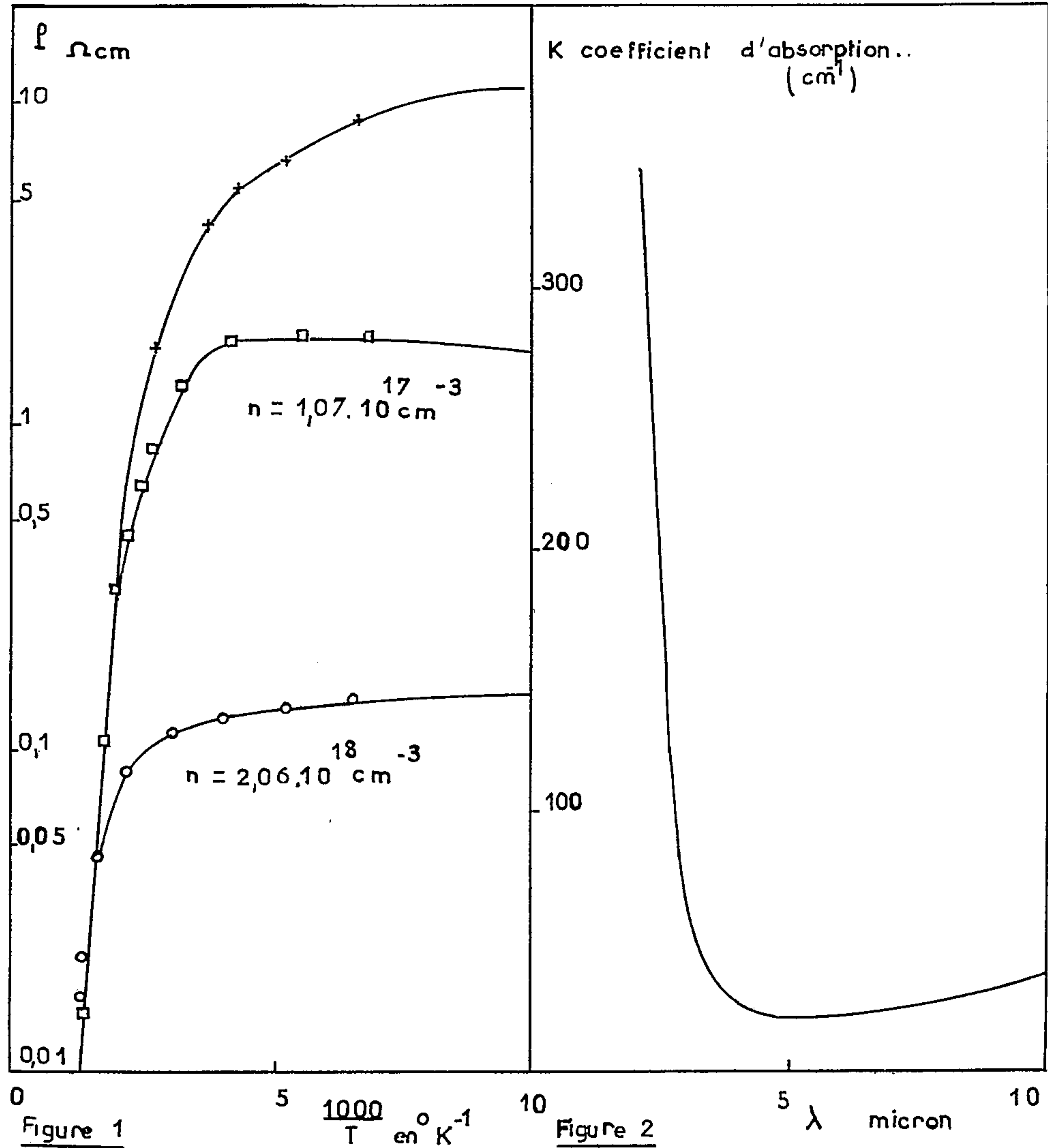


Fig. 1. Fig. 2.

Une étude particulière a été faite sur le composé $CdGeAs_2$. La résistivité ρ d'échantillons de différentes puretés varie exponentiellement avec la température absolue T (*fig.* 1), ce qui correspond à une largeur de bande interdite $\Delta E_0 = 1,1$ eV à 0°K. Sur un échantillon de type n ayant une concentration de porteurs de 2.10^{17} cm^{-3}, l'étude de l'absorption optique dans le domaine infrarouge (de 3 à 30 μ), à la température ambiante, révèle un seuil d'absorption très marqué à 3,0 μ (*fig.* 2). Ceci correspond à une largeur de bande interdite $\Delta E_{opt} = 0,41$ eV à 296°K. Les valeurs de ΔE, obtenues avec une grande exactitude par les méthodes électrique et optique, montrent que la structure de bande peut être plus complexe que celle de InAs.

Enfin, pour le premier échantillon, le signe de l'effet Nernst mesuré à la température ambiante indique que r est légèrement négatif; les valeurs du tableau II, donnant m^*, doivent alors être considérées comme données par défaut.

Conclusions. — $CdGeAs_2$ a des propriétés fondamentales voisines de celles de InAs, $\Delta E_{opt} = 0,41$ eV, $m^*/m_0 \simeq 0,020$ pour un échantillon de concentration $n = 3.10^{17}$ cm^{-3} à 300°K, ΔE_0 déduit de ρ (T) est égal à 1,1 eV.

Le cas de $CdSnAs_2$ a été discuté antérieurement ([5]).

$ZnSnAs_2$ a pu être obtenu assez pur ($p \simeq 10^{18}$ cm^{-3}), la masse effective des trous y est $m_p^*/m_0 \simeq 0,30$; la mobilité des trous y semble limitée par des vibrations de réseau ($\mu_p = 25$ cm^2/V.s à 300°K, 100 cm^2/V.s à 77°K).

Pour les quatre composés, la conductivité thermique de réseau varie sensiblement comme $\varkappa_R \propto T^{-1}$ au voisinage de 300°K. La valeur absolue de $\varkappa_R$ est bien inférieure à celle du composé binaire InAs. Une discussion plus détaillée sera donnée ultérieurement.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) H. Pfister, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 221.
(2) O. Folberth et H. Pfister, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 199.
(3) D. Gasson, P. Holmes, I. Jennings, B. Marathe et J. Parrott, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1962, p. 1291.
(4) J. Gatecel et G. Weill, *J. Phys. Rad.*, 23, Sup. n° 6, 1962, p. 95 *a*.
(5) P. Leroux-Hugon, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 662.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

FERROÉLECTRICITÉ. — *Sur l'existence de dipôles à faible énergie d'activation dans la structure ferroélectrique du titanate de baryum.* Note (*) de M. **André Le Traon**, Mme **Flore Le Traon** et M. **Serge Le Montagner**, présentée par M. Jean Lecomte.

Tentative d'explication de résultats de mesures diélectriques déjà publiées : les dipôles frontaliers, en bordure des domaines, sont relativement peu liés au réseau et sont à l'origine de la faible énergie d'activation U (0,046 eV) expérimentalement trouvée. Leur fréquence de vibration A, par contre, dépend de la nature de l'échantillon (poudre céramique-cristal), et sa mesure permet une évaluation satisfaisante de la dimension des domaines.

Nous avons décrit précédemment ([1]), l'évolution d'un phénomène de relaxation dipolaire de type Debye, intervenant dans la phase rhomboédrique du $BaTiO_3$, suivant l'état de « condensation » : poudre, céramique, cristal, de l'échantillon étudié : l'énergie d'activation U observée reste constante, par contre, le paramètre A décroît notablement dans l'ordre : poudre, céramique, cristal.

Nous interpréterons ces résultats en supposant que : *seuls participent à la relaxation observée, ceux des pseudo-dipôles ferroélectriques qui appartiennent aux régions frontières* entre domaines à polarisations antiparallèles, parce que ces dipôles « frontaliers » (par opposition aux dipôles « internes » aux domaines, figés par le champ interne) sont relativement libres d'inverser leur polarité.

Pour préciser cette hypothèse, envisageons un modèle moléculaire du titanate de baryum tel celui proposé par Mason ([2]).

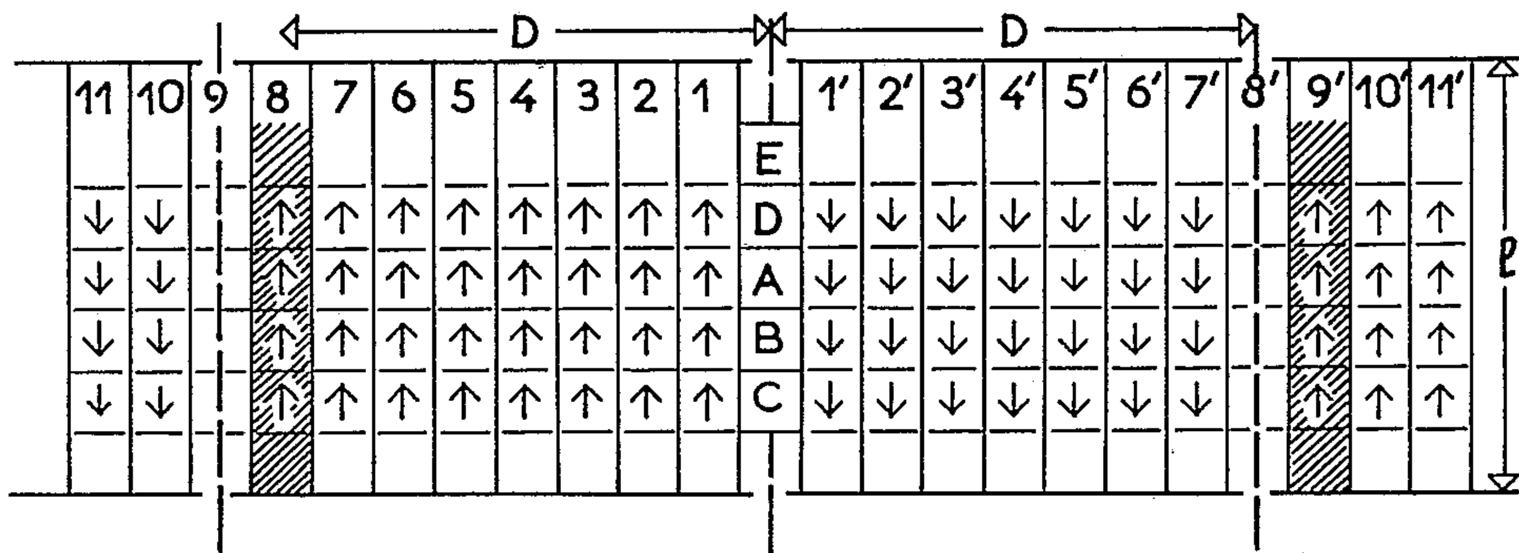
Dans la cellule cristalline élémentaire, considérée isolément, c'est-à-dire non soumise à l'action polarisante des cellules environnantes, l'ion titane, mobile, possède six positions d'équilibre équivalentes (ce qui engendre le pseudo-dipôle), et il peut passer de l'une à l'autre en franchissant des barrières de potentiel de hauteur U. Si cependant, les moments dipolaires des cellules environnantes s'ordonnent suivant une direction unique (cas de cellules appartenant à l'intérieur d'un domaine), leur action se manifeste sur la cellule étudiée par l'existence d'un champ interne F, qui y modifie considérablement les six puits de potentiel initiaux, augmentant la probabilité d'occupation de certaines des positions d'équilibre au détriment des autres. Si au contraire, l'action des cellules environnantes reste faible, par suite de compensations (cas des cellules « frontalières »), nous retrouvons le schéma initial, et l'énergie U ne sera pas modifiée. En fait, ce schéma est sensiblement le même que celui qui régit l'absorption dipolaire de Debye dans les solides [([3]), ([4]), ([5])].

Notre hypothèse, fondée sur la quasi-annulation du champ interne dans les régions frontalières, rend compte de l'ensemble de nos résultats expé-

rimentaux : variation de l'amplitude du phénomène, invariance de U, dépendance de A vis-à-vis de l'état de condensation de l'échantillon.

L'amplitude du phénomène dépend naturellement de l'importance relative, dans l'échantillon, des régions frontières des domaines. L'effet sera donc maximal pour les échantillons à multiples domaines de faibles dimensions, et nul, ainsi que l'avait constaté Merz ([6]), pour un monocristal monodomaine. Dans le cas (céramiques, cristal multidomaine), où le nombre des dipôles « frontaliers » reste comparable (rapport de 1/1000 ou inférieur) à celui des dipôles « internes », il se peut même que chacun de ces types de dipôles participe à une relaxation qui lui soit propre. Les courbes complexes observées traduiraient alors la superposition des deux phénomènes.

La hauteur U *de la barrière de potentiel* doit être indépendante de l'état de condensation de l'échantillon. Elle constitue, en effet, une propriété



intrinsèque de la cellule cristalline de $BaTiO_3$, qui peut être perturbée par le champ interne, mais qu'on retrouvera en tant que valeur limite, dans toutes les circonstances où celui-ci tend à s'annuler.

Enfin A représente, au facteur π près, la fréquence naturelle ν_0 de vibration de l'ion mobile autour de l'une de ses positions d'équilibre [([3]), ([4]), ([5])]. Il est normal que, dans nos expériences, cette fréquence dépende de l'état de « condensation » des échantillons, c'est-à-dire finalement de la dimension des domaines de polarisation.

La quasi-annulation du champ interne, dans la région frontière séparant deux domaines à polarisations antiparallèles (domaines à 180°), résulte de l'antisymétrie de ces deux domaines par rapport à leur paroi commune (*fig.* 1). Un dipôle frontalier, tel que A [déjà libéré de l'influence des autres dipôles frontaliers B, C, D, E ..., parce que la polarisation moyenne P est nulle dans la région frontière ([7])], ne subit aucune action de la part des « files » de dipôles antiparallèles équidistantes de cette paroi : les champs dipolaires, créés par les files 1, 2, 3, ..., 7, puis 10, 11, ..., sont exactement compensés par ceux des files 1', 2', 3', ..., 7', et 10', 11', ... Par contre, l'action des deux files de même sens, 8 et 9', sera prépondérante, parce que les files 8' et 9, qui pourraient les équilibrer, ont, en fait, une polarisation moyenne nulle (parois des domaines). Ainsi le dipôle frontalier sera soumis

principalement au champ créé par une file de dipôles située à la distance D, D étant la largeur moyenne des domaines dans l'échantillon. Évaluant ce champ, en admettant qu'il exerce sur l'ion mobile Ti^{4+}, écarté de sa position d'équilibre, une force de rappel proportionnelle à D^{-5}, nous parvenons à une relation de la forme $AD^{5/2} = \text{Cte}$, entre la largeur moyenne D des domaines et la grandeur mesurée A.

L'examen de nos résultats expérimentaux, en fonction de cette relation, nous donne un échelonnement vraisemblable de dimensions des domaines, suivant l'état de condensation de l'échantillon, résumé dans le tableau I.

TABLEAU I.

		Céramiques		
	Cristal.	T 51.	Pur.	Poudres.
A(H_z)............	2.10^3	7.10^6	10^8	$5,6.10^{12}$
ν_0(H_z)	$6,28.10^3$	$2,2.10^7$	$3,14.10^8$	$1,75.10^{13}$
D(mμ)...........	5 000	191	66	0,83
l(mμ) (*).........	3.10^5 (**)	2 242	454	0,65

(*) La longueur l des domaines est liée, dans un échantillon en équilibre électrique, à leur largeur D (8)
(**) Évaluée d'après l'épaisseur du cristal : 0,3 mm.

Enfin l'examen de ce tableau fait apparaître un dernier point : dans nos échantillons pulvérulents, les « domaines » ne comportent plus que quelques cellules cristallines élémentaires, ce qui implique un état de dépolarisation conforme aux observations classiques sur les poudres.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) F. Le Traon, A. Le Traon et S. Le Montagner, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1078.
(2) W. P. Mason, *Piezoelectric Crystals and their application to ultrasonics*, Van Nostrand, 1950, p. 265.
(3) R. C. Breckenridge, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 959 et 18, 1950, p. 913.
(4) R. Freymann, *Cahier de Physique*, 67, 1956, p. 19.
(5) H. Frohlich, *Theory of Dielectrics*, Oxford Clarendon Press, 1949, p. 78.
(6) W. J. Merz, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 1065.
(7) V. A. Zhirnov, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, Séries Phys., 22, 1958, p. 1431.
(8) R. Abe, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 1959, p. 633.

(*Laboratoire de Physique-Ferroélectricité, Faculté des Sciences, Rennes.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Réactions (n, α) sur les noyaux de silicium* 28 *et* 29 *pour des neutrons de* 13,4 *et* 13,8 MeV. Note (*) de MM. **Daniel Didier**, **Éric Fort** et **Pierre Thouvenin**, présentée par M. Francis Perrin.

Un accélérateur électrostatique de 600 kV nous a fourni les neutrons de la réaction T $(d, n)^4$He. Le détecteur a été placé à 115° et à 162° du faisceau de deutérons frappant la cible. Les impulsions recueillies aux bornes de la résistance de charge du détecteur étaient analysées par un sélecteur d'amplitude multicanaux. Une chaîne électronique classique (type CRC) a d'abord été utilisée. Cette chaîne a été préalablement étalonnée en énergie; sa linéarité a été vérifiée; une source α de thorium 228 nous a donné cinq raies α bien définies (*fig.* 1). Au cours de l'étalonnage on a tenu compte de l'épaisseur de la fenêtre (100 keV à 8,78 MeV).

Il a déjà été montré [1] que la hauteur d'impulsion est proportionnelle à la somme des énergies cinétiques de la particule α et du noyau de recul et que la réponse d'une jonction est linéaire pour les ions lourds. La concordance à moins de 100 keV près entre nos valeurs expérimentales et les valeurs connues indépendamment confirme ces résultats (*voir* tableau I, dans lequel la somme des énergies en mégaélectrons-volts, de la particule α et du noyau de recul est indiquée en valeurs théoriques et valeurs expérimentales); de plus, elle nous a permis l'étalonnage de la chaîne utilisée pour l'enregistrement suivant.

La figure 1 représente le spectre observé en plaçant le détecteur dans un flux de neutrons de 13,8 MeV.

La tension de polarisation de 230 V correspondait à une profondeur de barrière de 260 μ. Les raies obtenues à partir de 6 MeV ne concernent donc pas les protons de la réaction ^{28}Si (n, p) ^{28}Al (Q = — 3,85 MeV) et les deutérons de la réactions ^{28}Si (n, d) ^{27}Al, (Q = — 9,36 MeV).

Tableau I.

Valeurs théoriques.	Valeurs expérimentales.	Énergie d'excitation théorique de ^{25}Mg (MeV).	Valeurs théoriques.	Valeurs expérimentales.	Énergie d'excitation théorique de ^{25}Mg (MeV).
11,14	11,11	0	7,75	7,97	3,39
10,56	10,51	0,58	7,74		3,40
10,16	10,20	0,97	7,24	7,41	3,90
9,86	9,79	1,28	7,17	7,16	3,97
9,53	9,39	1,61	7,09		4,05
9,18	9,09	1,96	6,87	6,96	4,27
-	-	2,56	6,48		4,66
8,41	8,47	2,73	6,50		4,64
8,34	8,28	2,80	6,66	6,50	4,48
			6,71		4,43
			6,79		4,35

Ce résultat est comparable à celui de travaux antérieurs [(2), (3), (4)]. On peut remarquer toutefois l'évidence du niveau excité à 1,28 MeV de ^{25}Mg (mentionné par data sheet NRC 59-5-18).

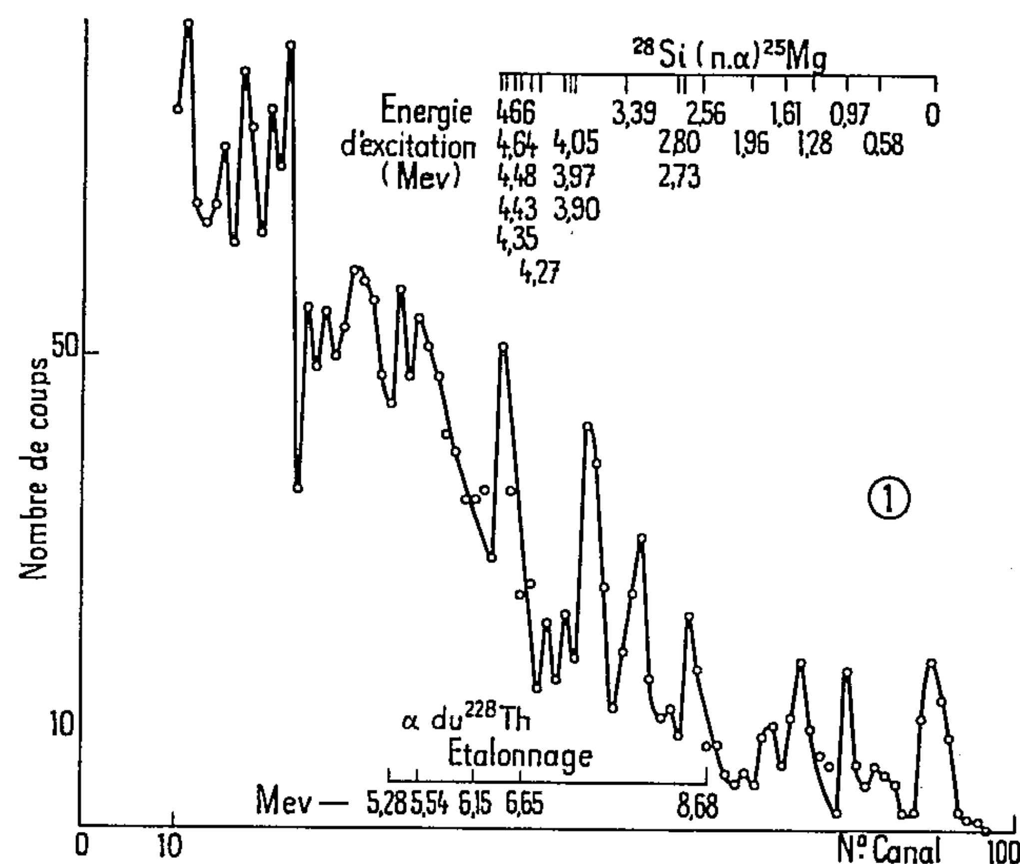


Fig. 1.

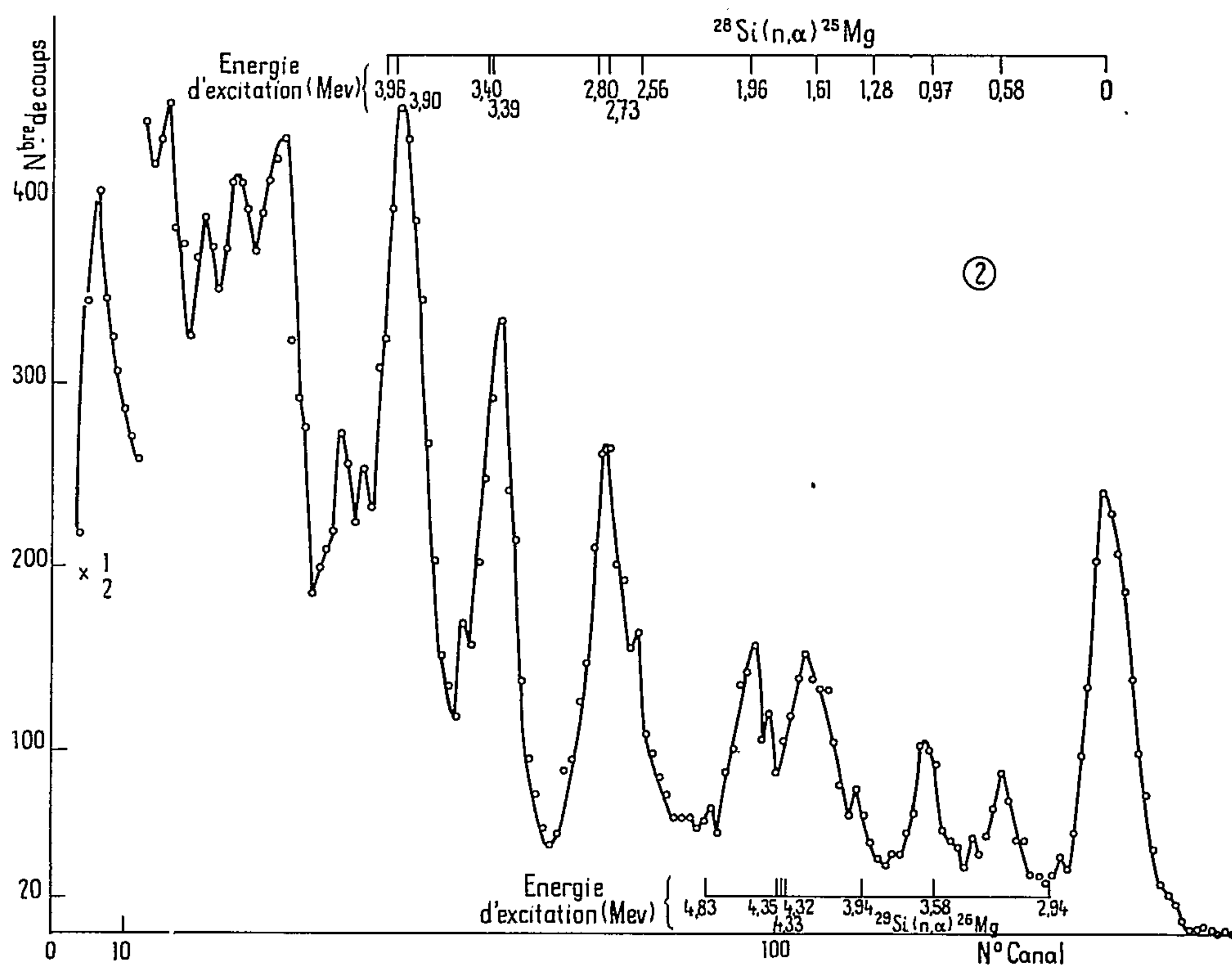


Fig. 2.

Un second spectre a été obtenu en utilisant une chaîne partiellement montée avec des transitors à faible bruit de fond et haute résolution (1 % pour des α de 5 MeV) (5). L'énergie des neutrons était de 13,4 MeV; la

tension de polarisation était la même que dans le cas précédent; la linéarité de la chaîne a été vérifiée à l'aide d'un générateur d'impulsions calibrées. Le spectre précédent nous a servi à étalonner cette chaîne en énergie.

De nouveaux pics apparaissent qui correspondent aux niveaux excités de ^{26}Mg (*voir* tableau II).

TABLEAU II.

Valeurs théoriques.	Valeurs expérimentales.	Énergie d'excitation théorique de ^{25}Mg (MeV).	Valeurs théoriques.	Valeurs expérimentales.	Énergie d'excitation théorique de ^{25}Mg (MeV).
10,46	10,52	2,94	9,07		4,32
9,81	–	3,58	9,06	8,96	4,33
9,46	9,43	3,94	9,04		4,35
			8,57	8,59	4,83

On remarque que le niveau excité à 1,35 MeV de ^{25}Mg (mentionné plus haut à 1,28 MeV) se situe au même endroit que le niveau excité à 3,94 MeV de ^{26}Mg. Sur la figure 2 il est difficile de choisir entre l'une ou l'autre de ces interprétations.

En comparant le spectre 1 (E_n = 13,8 MeV) au spectre 2 (E_n = 13,4 MeV) on constate une très grande variation du peuplement des différents niveaux excités, par exemple celui de 1,96 MeV, malgré une variation relativement faible de l'énergie incidente. Il en résulte que le système composé intermédiaire est encore nettement sensible à l'énergie qui l'a formé.

(*) Séance du 26 novembre 1962.

(1) G. AMBROSINO, D. BLANC, F. CAMBOU, D. DEVILLERS, H. RÈME et G. VEDRENNE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1029.

(2) W. M. DEUCHARS et G. P. LAWRENCE, *Nature*, 191, 1961, p. 995.

(3) U. FACCHINI, M. G. MARCAZZAN, F. MERZARI et F. TONOLINI, *Phys. Lett.*, 1, n° 6, avril 1962.

(4) M. G. MARCAZZAN, F. MERZARI et F. TONOLINI, *Phys. Lett.*, 1, n° 21, avril 1962.

(5) A. BASIRE, J. GOURDON et M. SOLEILHAC, *Détecteurs solides, Électronique associée, Spectrométrie* α (non publié).

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Existence et spin de la résonance f^0*. Note (*) de MM. **Jean Jacques Veillet, James Hennessy, Harry Bingham, Michel Bloch, André Lagarrigue, Paolo Mittner, André Rousset, Giorgio Bellini, Mariella di Corato, Ettore Fiorini** et **Pietro Negri**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

L'existence de la particule $f^0 \to \pi^+\pi^-$ produite dans les réactions $\pi^- + p \to f^0 + n$ à 6,1 GeV/c a été mise en évidence par un pic significatif dans le spectre de masse $\pi\pi$ et par la symétrie avant-arrière de sa désintégration. L'étude de la distribution angulaire de cette désintégration est nettement en faveur d'un spin non nul pour le f^0. Son spin isotopique et sa largeur, nous permettent d'en déduire que le f^0 est vraisemblablement une particule de spin 2, et donc s'identifie à la particule prédite dans la théorie de Chew et Frautschi.

Nous avons étudié les interactions de mésons π^- du type suivant :

$$\pi^- + p \to \pi^+ + \pi^- + n.$$

Les mésons π^- produits par le synchrotron à protons du C. E. R. N. avec un moment de 6,1 GeV/c interagissaient dans la chambre à bulles à liquide lourd de l'École Polytechnique d'un volume de 300 l. Le mélange utilisé était composé de fréon CF_3Br et de propane C_3H_8 (densité : 0,55; longueur de radiation : 52 cm; champ magnétique : 17,1 Kgauss).

1. Nous avons calculé la masse du « dipion » ($\pi^+\pi^-$), dont l'histogramme a été donné avec des intervalles de 100 MeV (*fig.* 1 *a*). Aux environs de 800 MeV, on remarque un pic très prononcé, qui correspond vraisemblablement à la résonance ρ. A environ 1250 MeV on observe un second pic que nous avions déjà noté ([1]). Ce pic a également été remarqué par Selove et al. ([2]) qui l'interprètent comme une particule qu'ils proposent de nommer f^0. Après interpolation du bruit de fond, il apparaît que notre pic est significatif à 3,5 déviations standard. Nous trouvons pour la masse de cette particule : $M = 1260 \pm 35$.

2. L'étude de ce pic peut être poursuivie en étudiant, dans le centre de masse du « dipion », la distribution de l'angle formé par les moments du π^- sortant et du π^- incident (θ^*). L'asymétrie avant-arrière de cette distribution, tracée en fonction de la masse du dipion (*fig.* 1 *b*) est généralement positive et augmente avec la masse; cependant, dans la région du f^0, il y a indiscutablement une discontinuité dans l'allure générale de la courbe. Le point moyen de la région 1050-1350 est à 2,5 déviations standard de la ligne droite joignant les deux groupes de quatre points voisins, et dans cette région, l'asymétrie est très voisine de zéro.

La coïncidence de cette « symétrie » et du pic décrit au paragraphe 1, est un autre argument solide en faveur de l'existence du f^0.

3. Nous allons maintenant essayer d'appliquer le « modèle à échange d'un pion » ([3]) à la réaction A. La plupart des valeurs de Δ^2, carré du

moment transféré, sont inférieures à 15 μ^2. En conséquence, nous avons traité cette réaction A comme une diffusion $\pi\pi$ pour les événements correspondant à des valeurs de Δ^2 inférieures à 15 μ^2. La distribution de cos θ^* relative aux événements de la région du f^0 est symétrique et présente deux pics, avant et arrière, très prononcés (*fig.* 2 *a*). La probabilité pour

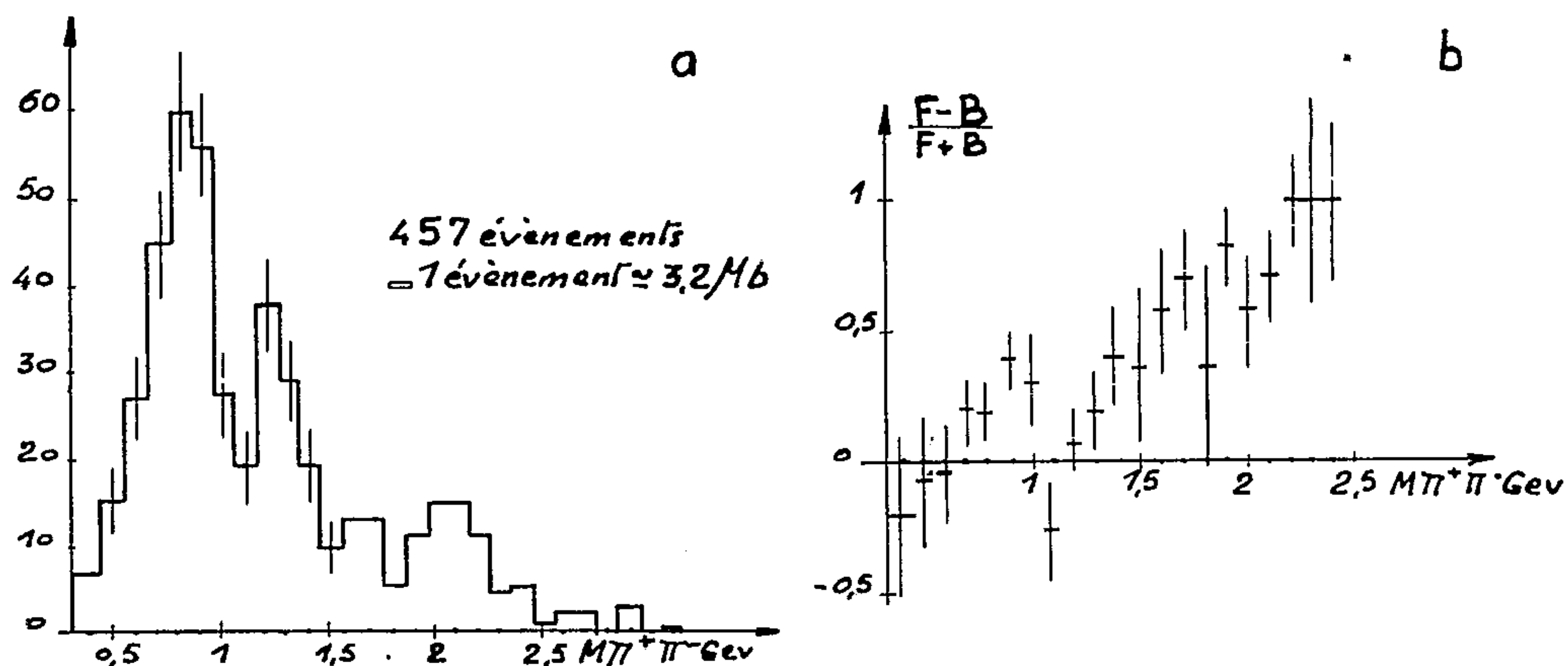


Fig. 1.

a. Histogramme des masses $\pi^+\pi^-$ dans la réaction $\pi^- + p \to \pi^+ + \pi^- + n$.
b. Asymétrie avant-arrière du π^- sortant dans le centre de masse $\pi^+\pi^-$ par rapport au π^- incident.

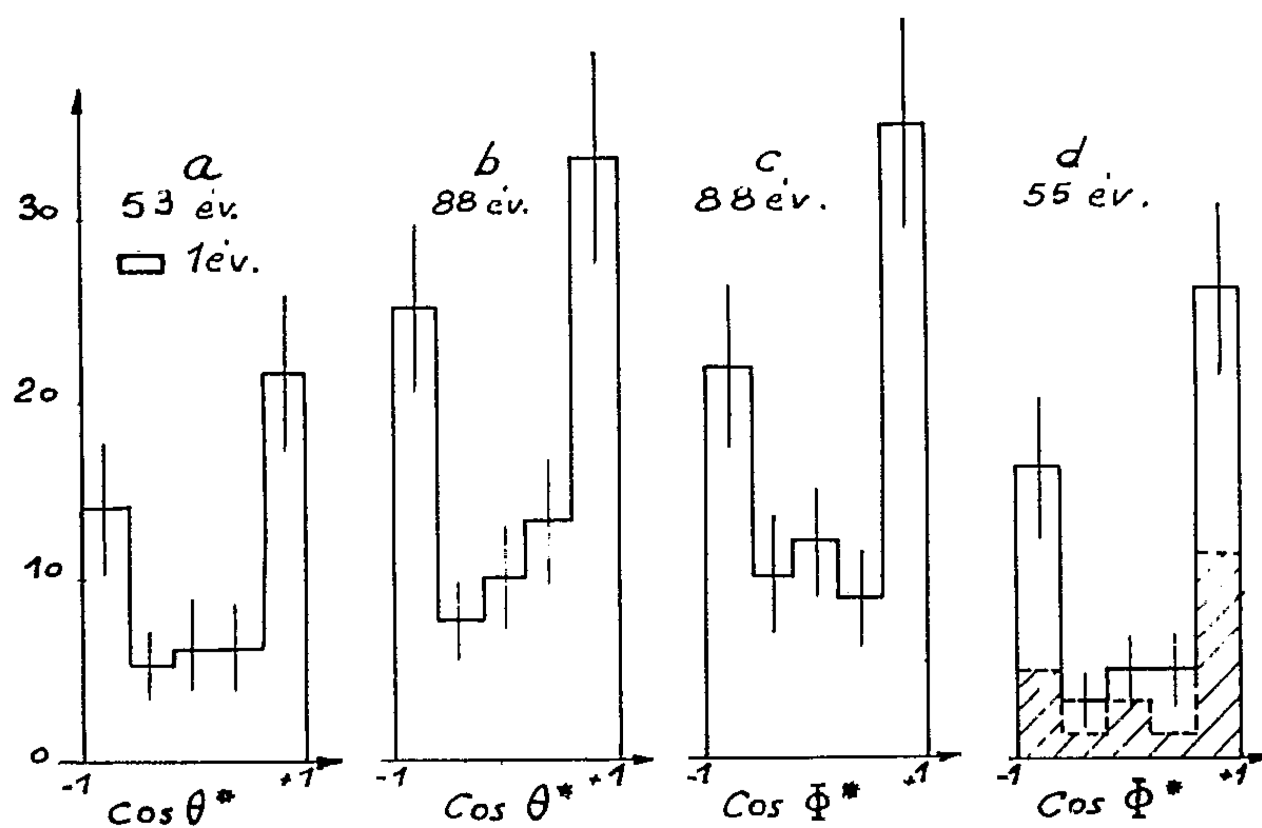


Fig. 2.

Fig. 2. — Distributions angulaires du π^- dans le centre de masse $\pi^+\pi^-$ pour la région du f^0, par rapport au π^- incident : *a.* $\Delta^2 < 15\ \mu^2$; *b.* tous les Δ^2; par rapport à la direction du dipion; *c.* tous les λ; *d.* $\lambda < 4°$, en pointillé $\lambda < 2°$.

qu'une loi de distribution uniforme donne une telle configuration est de l'ordre de 1 %, ce qui indique que le moment angulaire relatif des deux pions sortants, n'est probablement pas zéro.

4. Pour approfondir cette question, nous avons étudié pour tous les f^0, dans leur système du centre de masse, les distributions angulaires du π^-

produit dans leur désintégration, par rapport à deux axes différents, la direction du faisceau et celle du dipion, auxquelles correspondent les angles θ^* et Φ^*. Les distributions de $\cos \theta^*$ et $\cos \Phi^*$ sont toutes deux symétriques et présentent des pics avant et arrière très nets (*fig.* 2 *b* et 2 *c*). Elles n'ont qu'une probabilité inférieure à 1 pour 500 de correspondre à une distribution uniforme.

Nous avons également, par analogie avec l'analyse d'Adair, tracé la distribution de $\cos \Phi^*$ pour les faibles valeurs de l'angle λ entre la direction du dipion et celle du faisceau, dans le système du laboratoire (*fig.* 2 *d*). Les distributions pour λ inférieur à 2 et 4^0 sont très semblables et la deuxième n'a qu'une probabilité inférieure à 1 pour 500 de provenir d'une loi uniforme.

Les quatre méthodes d'étude du spin décrites ci-dessus, sont nettement en faveur d'un spin non nul pour le f^0.

Conclusion. — L'existence de la résonance f^0 repose donc à la fois, sur le pic significatif qui apparaît à 1260 ± 35 MeV dans le spectre de masse et sur la symétrie avant-arrière observée dans sa désintégration. L'analyse angulaire de cette désintégration indique nettement que le spin du f^0 n'est vraisemblablement pas nul.

Selove et al. ont trouvé un isospin nul pour le f^0 et ils ont montré que sa largeur était assez grande, ce qui implique une désintégration par interaction forte. On en déduit aisément que son spin doit être un entier pair.

L'ensemble de ces résultats nous conduit à attribuer au f^0, comme valeur la plus probable, le spin 2. Son identification avec la particule prédite par le modèle théorique de Chew et Frautschi (4) est alors très tentante.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) J. HENNESSY et al., *Proc. Int. Conf. High Energy Physics*, 1962, p. 603.
(2) W. SELOVE et al., *Phys. Rev. Lett.*, 9, 1962, p. 272.
(3) G. F. CHEW et F. E. LOW, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 1640.
(4) G. F. CHEW et S. C. FRAUTSCHI, *Phys. Rev. Lett.*, 8, 1962, p. 41.

(*École Polytechnique*, *Paris* et *Université de Milan*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de l'ionisation du fluorure de chrome et de divers oxydes dissous dans le chlorure de sodium fondu.* Note (*) de M. **Pierre Mergault** et Mlle **Annick Pincet**, présentée par M. Gustave Ribaud.

F_3Cr est oxydé dans Cl_2Cd fondu et réagit chimiquement avec l'eutectique Cl_2Cd-ClK ou le Cl_2Cu fondus. Le mélange d'oxydes $Co_2O_3 + x\,CoO$ ($x < 1$) est réduit en Co_3O_4 dans ClNa fondu. Si l'on ajoute à une solution de F_3Cr dans ClNa fondu, ZnO, MgO ou $Co_2O_3 + x\,CoO$, on obtient ou bien Cr_2O_3 ou bien le chromite du métal correspondant à l'oxyde, ou bien un mélange de ces deux corps suivant les proportions relatives de F_3Cr et d'oxyde.

1. Nous avons d'abord étudié la dissolution du fluorure de chrome F_3Cr dans des sels halogénés fondus à point de fusion relativement bas. L'introduction de fluorure de chrome dans le chlorure de cadmium fondu à 568°C s'accompagne de bouillonnements et de projections. Le bain obtenu est vert, et après lavage à l'eau distillée bouillante, on obtient un résidu dont un radiogramme de poudre par la méthode Debye-Scherrer montre qu'on a obtenu du sesquioxyde de chrome. Une étude semblable a été faite dans l'eutectique chlorure de cadmium-chlorure de potassium fondu vers 388°C ([1]). Le résidu obtenu n'a pu être identifié. Enfin, le fluorure de chrome introduit dans le chlorure cuivreux fondu à 422°C donne lieu à un dégagement de chlore gazeux : le fluorure de chrome est transformé en chlorure de chrome soluble dans l'eau et une partie du chlorure cuivreux est oxydée en oxydes cuivreux et cuivrique. Dans les trois cas, il n'est donc pas possible d'envisager des réactions de double décomposition analogues à celles déjà réalisées [([2]), ([3]), ([4]), ([5]), ([6])].

2. La dissolution du fluorure de chrome dans le chlorure de sodium fondu a déjà été étudiée ([7]) : le fluorure de chrome est soluble et partiellement oxydé en sesquioxyde de chrome. Lorsqu'on ajoute de l'oxyde de zinc ZnO à une solution de fluorure de chrome dans le chlorure de sodium fondu, on obtient un bain qui présente un précipité à sa partie inférieure et la couleur de ce précipité varie avec les proportions relatives de fluorure de chrome et d'oxyde de zinc :

— si la proportion d'oxyde de zinc est faible, le précipité obtenu est vert foncé et le radiogramme de poudre de ce précipité contient les raies du sesquioxyde de chrome et les raies les plus intenses du chromite de zinc $Zn\,Cr_2O_4$ qui apparaissent faiblement;

— si la proportion d'oxyde de zinc est grande, le précipité obtenu est gris vert avec de petites inclusions blanches; le radiogramme de poudre de ce précipité ne contient plus que les raies du chromite et de l'oxyde de zinc.

3. L'action de la magnésie MgO sur des solutions de fluorure de chrome dans le chlorure de sodium fondu donne des résultats analogues :

— pour une faible proportion de magnésie, nous obtenons dans le bas du bain un précipité vert foncé de sesquioxyde de chrome;

— lorsque la proportion de magnésie est suffisante, le bain présente à sa partie inférieure un précipité marron verdâtre qui est du chromite de magnésium $Mg\,Cr_2\,O_4$.

4. L'oxyde de cobalt Co_2O_3 (qualité R. P. des Établissements Prolabo) contient aussi du protoxyde CoO. Ce mélange est peu soluble dans le chlorure de sodium fondu et se rassemble en un précipité noir au fond du bain. Un radiogramme de poudre de ce précipité montre qu'on a obtenu de l'oxyde salin de cobalt Co_3O_4.

En ajoutant le mélange d'oxydes à une solution de fluorure de chrome dans le chlorure de sodium fondu, nous avons observé que les bains obtenus avaient des aspects variables :

— pour une faible proportion d'oxyde, le bain présente un précipité vert foncé dont le radiogramme de poudre montre qu'il contient du sesquioxyde de chrome et quelques traces de chromite de cobalt $Co\,Cr_2O_4$;

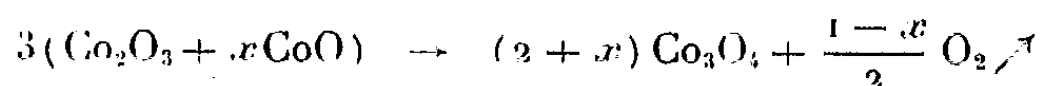
— si l'oxyde de cobalt est en excès, on obtient un bain qui présente une zone inférieure noire avec une petite inclusion grise. Le radiogramme de cette partie contient les raies du chromite de cobalt et celles de l'oxyde salin Co_3O_4.

De ces expériences, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Le fluorure de chrome est oxydé dans le chlorure de cadmium fondu et il réagit chimiquement avec l'eutectique chlorure de cadmium-chlorure de potassium ou avec le chlorure cuivreux fondus.

2° L'oxyde de zinc et la magnésie sont peu solubles dans le chlorure de sodium fondu, mais la partie soluble est au moins partiellement ionisée. De plus, ces oxydes sont plus solubles que le sesquioxyde de chrome.

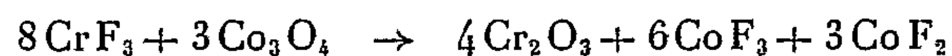
3° Le mélange d'oxydes $Co_2O_3 + x\,CoO$ (avec $x < 1$) est réduit en oxyde salin Co_3O_4 quand on essaie de le dissoudre dans le chlorure de sodium fondu. Si l'oxyde salin de cobalt est peu soluble dans le chlorure de sodium fondu, nous pensons qu'il y est plus soluble que le sesquioxyde de chrome. La réduction du mélange d'oxydes peut s'écrire :



$$3(Co_2O_3 + x\,CoO) \rightarrow (2 + x)\,Co_3O_4 + \frac{1 - x}{2}\,O_2 \nearrow$$

4° Lorsqu'on ajoute à une solution de fluorure de chrome dans le chlorure de sodium fondu, soit de l'oxyde de zinc, soit de l'oxyde de magnésium, soit un mélange d'oxydes de cobalt, on obtient ou bien un précipité de sesquioxyde de chrome, ou bien un précipité de chromite du métal correspondant à l'oxyde, ou bien un mélange de ces deux corps suivant les proportions relatives de fluorure de chrome et d'oxyde

Dans le cas des oxydes de zinc et de magnésium, nous justifions les schémas réactionnels déjà proposés [(2), (3)]. Dans le cas de l'oxyde salin de cobalt, on peut proposer le schéma réactionnel suivant :



$$8\,CrF_3 + 3\,Co_3O_4 \rightarrow 4\,Cr_2O_3 + 6\,CoF_3 + 3\,CoF_2$$

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) ILJASOV, BOSTANDZHIJAN et BERGMAN, *Zh. neorg. Khim. U. R. S. S.*, 1, n° 11, 1950, p. 2543.

(2) P. MERGAULT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1215.

(3) P. MERGAULT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 849.

(4) P. MERGAULT et J.-C. SACERDOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1040.

(5) P. MERGAULT et R. JACOUD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1637.

(6) P. MERGAULT et P. LAIZEAU, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3404.

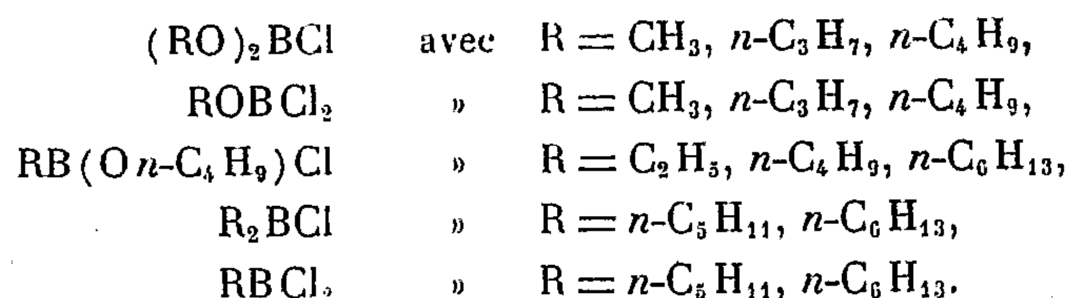
(7) J. MARTIN, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1962.

(*Faculté des Sciences, Paris,*
Laboratoire de Physique-Enseignement.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétooptique de quelques dérivés chlorés du bore*. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Laurent** et **Maurice Pasdeloup**, présentée par M. Paul Pascal.

La mesure des rotations magnétiques moléculaires de treize esters chlorés du bore permet de calculer la rotation imputable à la liaison B—Cl dans ces divers composés.

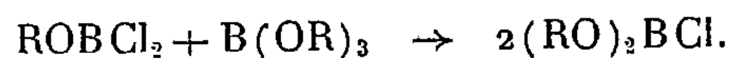
Dans le cadre général d'une étude magnétooptique des diverses liaisons contractées par l'atome de bore nous avons examiné un certain nombre de combinaisons renfermant des liaisons bore-chlore; ces composés appartiennent aux types principaux suivants :



$(RO)_2BCl$	avec	$R = CH_3$, $n\text{-}C_3H_7$, $n\text{-}C_4H_9$,
$ROBCl_2$	»	$R = CH_3$, $n\text{-}C_3H_7$, $n\text{-}C_4H_9$,
$RB(On\text{-}C_4H_9)Cl$	»	$R = C_2H_5$, $n\text{-}C_4H_9$, $n\text{-}C_6H_{13}$,
R_2BCl	»	$R = n\text{-}C_5H_{11}$, $n\text{-}C_6H_{13}$,
$RBCl_2$	»	$R = n\text{-}C_5H_{11}$, $n\text{-}C_6H_{13}$.

Préparation et caractérisation. — Par suite de la très grande facilité avec laquelle ces combinaisons sont oxydées ou hydrolysées, toutes les opérations de préparation ainsi que toutes les manipulations d'échantillons sont réalisées en atmosphère d'azote soigneusement desséché et désoxygéné.

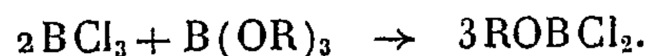
Les dialcoxychloroboranes $(RO)_2BCl$ sont préparés par la méthode de Lappert [1], c'est-à-dire à partir des combinaisons dichlorées suivant la réaction



$$ROBCl_2 + B(OR)_3 \rightarrow 2(RO)_2BCl.$$

Cette opération est réalisée à basse température (de — 80 à — 60°); elle permet d'obtenir des rendements de l'ordre de 98 % et présente l'avantage d'éviter l'utilisation de trichlorure de bore dont la manipulation est toujours délicate.

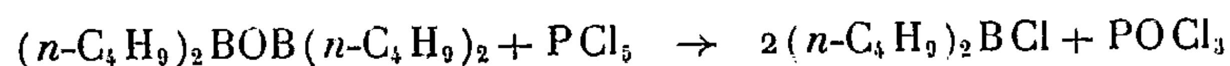
Les alcoxydichloroboranes $ROBCl_2$ sont obtenus par action du trichlorure de bore sur les esters orthoboriques à — 80° conformément à la réaction



$$2BCl_3 + B(OR)_3 \rightarrow 3ROBCl_2.$$

Ce mode d'obtention proposé par Gerrard et Lappert [2] permet d'atteindre des rendements pratiquement quantitatifs. Les préparations et les caractéristiques des orthoborates utilisés ont fait l'objet d'une publication antérieure [3].

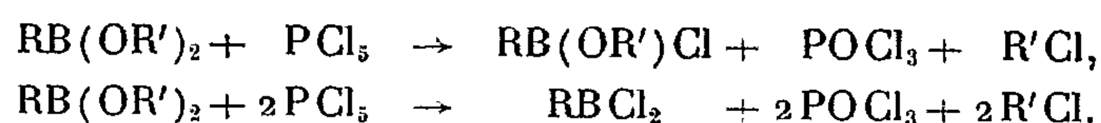
Les dialcoylchloroboranes R_2BCl sont préparés suivant la méthode indiquée par Gerrard et coll. [4] dans le cas du composé butylique



$$(n\text{-}C_4H_9)_2BOB(n\text{-}C_4H_9)_2 + PCl_5 \rightarrow 2(n\text{-}C_4H_9)_2BCl + POCl_3$$

Appliquée aux cas des combinaisons amylique et hexylique, cette méthode nous a permis d'obtenir les diamyl- et dihexylchloroboranes avec des rendements compris entre 85 et 88 %.

Les alcoylalcoxychloroboranes RB (OR') Cl *et les alcoyldichloroboranes* $RBCl_2$ résultent de la chloration de l'une ou des deux fonctions esters des alcoyldialcoxyboranes $RB(OR')_2$ ([12]) suivant



$$RB(OR')_2 + PCl_5 \rightarrow RB(OR')Cl + POCl_3 + R'Cl,$$
$$RB(OR')_2 + 2PCl_5 \rightarrow RBCl_2 + 2POCl_3 + 2R'Cl.$$

La première réaction, très exothermique, s'effectue à froid ([6]). Au contraire, la chloration de la deuxième fonction ester nécessite un chauffage prolongé du mélange réactionnel [([7]), ([8])].

Les principales constantes physiques des échantillons envisagés ainsi que leur teneur en bore et en chlore se trouvent rassemblées dans le tableau I.

Étude magnétooptique. — Nous avons également fait figurer dans ce tableau les valeurs de la rotation magnétique moléculaire $[\rho]_M$ de ces diverses combinaisons. Ces résultats sont exprimés en millionièmes de radians (µrad) et sont relatifs à l'eau pour laquelle la constante de Verdet a été prise égale à 4,482 pour la radiation $\lambda = 0{,}546\ \mu$ et à la température de 20°C. Le dispositif expérimental utilisé a été déjà décrit ([9]).

La comparaison des valeurs obtenues pour des composés homologues, c'est-à-dire ne différant que par la nature des groupements organiques situés au voisinage de l'atome de bore, permet de constater que les groupements $-CH_2-$ apportent en moyenne une contribution de 73,5 µrad. Cette valeur est en assez bon accord avec la contribution qu'on peut observer dans la série des alcanes linéaires par exemple, soit 73,1 µrad ([10]) surtout si l'on tient compte de l'instabilité des composés envisagés et des difficultés rencontrées au cours de leur purification. Il est donc légitime d'utiliser ces combinaisons pour calculer la rotation imputable à la liaison B—Cl. D'une façon identique à celle utilisée dans le cas de la liaison B—O ([3]) nous supposons que ces combinaisons ont des structures simples telles que $\begin{matrix} R \\ R'O \end{matrix}\!\!>\!B{-}Cl$ par exemple et nous utilisons les modules

$$\rho_{C.C} = 18{,}5\ \mu\text{rad}; \qquad \rho_{C.H} = 27{,}2\ \mu\text{rad} \qquad \text{et} \qquad \rho_{C.O} = 13{,}9\ \mu\text{rad} \quad (^{10})$$

en ce qui concerne la contribution des restes carbonés et

$$\rho_{B.O} = 18 \pm 1\ \mu\text{rad} \quad (^{3}) \qquad \text{et} \qquad \rho_{B.C} = 45 \pm 1\ \mu\text{rad} \quad (^{13})$$

pour les liaisons contractées par le bore avec un atome d'oxygène ou de carbone. Dans ces conditions on obtient pour la liaison B—Cl la valeur moyenne :

$$\rho_{B.Cl} = 145{,}5 \pm 2\ \mu\text{rad}.$$

L'étude magnétooptique du trichlorure de bore ([11]) conduisant à attribuer à ce composé une rotation magnétique moléculaire égale à $427,5 \pm 1$ µrad et à la liaison B—Cl une rotation $\rho_{B.Cl} = 142,5 \pm 1$ µrad, on peut dire que la contribution fournie par la liaison B—Cl à la rotation moléculaire des composés examinés est en première approximation constante quelle que soit la nature des autres ligands du bore. Bien que les écarts observés par rapport à cette valeur moyenne semblent présenter un certain rapport avec les variations de l'électronégativité effective de l'atome de bore, ils sont trop faibles (≤ 1 %) pour pouvoir être actuellement interprétés.

TABLEAU I.

				B %		Cl %		
N°	Formule.	É (°C/mm).	d_4^{20}.	calc.	trouv.	calc.	trouv.	$[\rho]_M$ (µrad).
1.	$(CH_3O)_2BCl$..........	74	1,0798	11,7	11,4	38,4	38,2	374
2.	$(n\text{-}C_3H_7O)_2BCl$.......	69/30	0,9572	6,6	6,2	21,6	21,3	665
3.	$(n\text{-}C_4H_9O)_2BCl$.......	51/0,7	0,9463	5,6	5,2	18,4	18,0	812
4.	CH_3OBCl_2............	58	1,2092	9,6	9,5	31,4	30,9	402
5.	$n\text{-}C_3H_7OBCl_2$.........	99	1,1420	7,7	7,6	50,2	49,8	550
6.	$n\text{-}C_4H_9OBCl_2$.........	–	1,0732	7,0	6,8	45,8	43,7	623
7.	$(n\text{-}C_5H_{11})_2BCl$........	99/12	0,8826	5,7	5,6	18,8	18,6	985
8.	$(n\text{-}C_6H_{13})_2BCl$........	85/0,6	0,9006	5,0	4,9	16,4	16,1	1130
9.	$n\text{-}C_5H_{11}BCl_2$..........	131	1,0130	–	–	46,4	45,8	708
10.	$n\text{-}C_6H_{13}BCl_2$..........	151	1,0036	–	–	42,5	41,4	783
11.	$C_2H_5B(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)Cl$...	37/12	0,9030	7,3	7,2	23,8	23,6	674
12.	$n\text{-}C_4H_9B(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)Cl$.	49/0,4	0,9027	6,1	6,1	20,1	19,8	818
13.	$n\text{-}C_6H_{13}B(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)Cl$.	75/1,6	0,9010	5,3	5,2	17,3	17,0	972

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1768.

(2) W. GERRARD et M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3084.

(3) J.-P. LAURENT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3785.

(4) W. GERRARD, M. F. LAPPERT et R. SHAFFERMAN, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3828.

(5) J.-P. LAURENT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1812.

(6) B. M. MIKHAILOV et T. A. SHCHEGOLEVA, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1956, p. 501 et 1957, p. 1080.

(7) B. M. MIKHAILOV et A. V. BAZHENOVA, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1959, p. 76.

(8) B. M. MIKHAILOV et T. A. SHCHEGOLEVA, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1956, p. 508.

(9) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1292.

(10) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 70.

(11) J.-P. LAURENT, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 677.

(12) Sur la préparation et les caractéristiques de ces esters, *cf.* (5).

(13) J.-P. LAURENT (non publié).

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale de la Faculté des Sciences de Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur de nouvelles propriétés thermodynamiques et un nouveau diagramme de la wüstite solide.* Note (*) de MM. **Pierre Vallet**, **Maurice Kleman** et **Paul Raccah**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans des Notes précédentes [(1) à (4)], la forme linéaire

(1) $$\log p' = Mx + N$$

des isothermes de la wüstite solide a déjà été exploitée. Rappelons que p' est la pression de l'oxygène gazeux en équilibre à la température absolue T avec une wüstite solide dont la composition est exprimée par la formule FeO_x.

Un nouveau résultat expérimental qui va être mis à profit maintenant, est que M et N sont des fonctions linéaires de 1/T :

(2) $$M = aT^{-1} + b, \qquad N = cT^{-1} + d.$$

Il en résulte que pour une valeur donnée de x, log p' est une fonction linéaire de 1/T. D'autre part, en vertu de la relation classique

(3) $$\overline{H}' = -RT^2\left(\frac{\partial \ln p'}{\partial T}\right)_x,$$

l'enthalpie partielle molaire $\overline{H}'$ de l'oxygène dans la wüstite solide est donnée par l'équation suivante :

(4) $$\overline{H}' = 2{,}288(ax + c)$$

pour 1 at-g d'oxygène.

Cette dernière propriété, souvent mise en évidence pour de nombreux mélanges binaires, au moins dans des intervalles limités de température, correspond au cas théorique des solutions régulières : il est normal de la retrouver dans le cas de la wüstite solide, déjà présentée comme une solution strictement régulière (2).

Le réseau d'isothermes de la wüstite solide déjà publié (4) montre l'existence d'au moins deux variétés de wüstite solide aux températures inférieures à 910°C et l'un de nous (5) était parvenu à une conclusion voisine, aux températures supérieures à 910°C.

Les isothermes de la wüstite solide relatives aux températures supérieures à 910°C sont caractérisées par des valeurs de M et N qui ont été données antérieurement (4). Un examen attentif révèle qu'elles se répartissent en trois groupes distincts, comme s'il existait trois variétés de wüstite solide, chacune d'elles étant caractérisée par un ensemble de quatre valeurs des différentes constantes a, b, c et d et par une équation particulière de type (4). Le tableau I donne ces valeurs pour les trois wüstites

TABLEAU I.

	a.	b.	c.	d.
Wüstite 1	45 000	6,26	– 76 900	14,80
» 2	– 9 500	31,13	– 18 500	– 25,22
» 3	– 33 200	48,35	6 870	– 43,56

A l'aide de ces valeurs, on peut calculer le logarithme des pressions d'oxygène p'_1, p'_2 et p'_3 correspondant à chacune des trois wüstites pour toute composition et à toute température. Il est également possible d'obtenir l'équation $x'(T)$ de la frontière séparant les domaines des wüstites 1 et 2 et l'équation $x''(T)$ de la frontière séparant les domaines des wüstites 2 et 3, soit :

$$(5) \qquad x' = \frac{58\,400 - 40,02\,T}{54\,500 - 37,39\,T}, \qquad x'' = \frac{25\,370 - 18,34\,T}{23\,700 - 17,22\,T}.$$

Le tableau II donne x' et x'' à diverses températures, à titre indicatif. Les deux dernières valeurs de x' et x'' qui y figurent, correspondent à deux points invariants où les frontières $x'(T)$ et $x''(T)$ coupent respectivement la frontière séparant la magnétite de chacune des trois wüstites. Cette frontière se compose donc de trois arcs distincts et consécutifs. On comprend que son tracé expérimental soit plus délicat, surtout si le prolongement métastable de l'un des arcs dans le domaine adjacent correspond à des états d'une relative stabilité.

TABLEAU II.

θ (°C)	910.	950.	1 000.	1 010.	1 100.	1 150.	1 164.
x'	1,0768	1,0779	1,0799	1,0805	1,0913	1,1217	1,1566
x''	1,1036	1,1137	1,1372	1,1450	–	–	–

A première vue, il est surprenant que le passage d'une wüstite à une autre ne se manifeste pas sur les isothermes entre 910 et 1164°C. On peut remarquer, toutefois, que dans les équations (5), les termes correspondants du numérateur et du dénominateur sont sensiblement proportionnels et dans le même rapport, très voisin de 1,07, pour x' et x''. Il en résulte que les trois pressions d'équilibre d'oxygène p'_1, p'_2 et p'_3 sont très sensiblement égales lorsque x est voisin de 1,07, quelle que soit la température. Dans ces conditions, l'une des variétés de wüstite impose peut-être son type tout le long d'une isotherme au-dessous de 1 164°C, dans le ou les domaines où elle devient métastable : ce serait la wüstite 2 entre 1 164 et 1 010°C et la wüstite 3 au-dessous de 1 010°C.

La valeur $x = 1,07$ correspond à une fraction massique d'oxygène de 0,2346, très proche de la valeur communément admise pour le point invariant de G. Chaudron, 0,2357. Bien que les deux frontières $x'(T)$ et $x''(T)$ semblent converger vers ce point, il est évidemment impossible que les domaines des trois wüstites s'étendent jusqu'à ce point. D'autre part, il a déjà été signalé [(4), (5)], que dès 800°C l'isotherme n'est plus rectiligne.

Aussi nous demandons-nous si les trois domaines ne seraient pas limités à une température θ_0 voisine de 820°C et probablement un peu inférieure. A cette température, quatre nouveaux points invariants pourraient exister, à l'intersection de cette isotherme et des quatre frontières fer/wüstite 1, $x'(T)$, $x''(T)$ et wüstite 3/magnétite. Cette hypothèse supposerait l'existence d'une quatrième wüstite au-dessous de la température θ_0, douée de propriétés sans doute moins simples.

En ce qui concerne l'intervalle de température compris entre 910 et 820°C, il semble qu'il y ait une certaine continuité dans les propriétés de la wüstite 2 et dans celles de la wüstite 3 lors du franchissement de la température de 910°C, notamment dans la forme des lignes d'égale composition pour $x = 1{,}05$ et $x = 1{,}06$ pour la wüstite 2 et pour $x = 1{,}10$ et $x = 1{,}11$ dans le cas de la wüstite 3. Le domaine de la wüstite 3 semble plus perturbé dans cet intervalle de température, à cause des points de brisure observés sur les isothermes; mais une continuité relativement bonne des courbes d'égale composition pour x compris entre 1,07 et 1,09 paraît minimiser l'importance de ces accidents.

Conclusion. — Les équations ci-dessus et les données du tableau I permettent de calculer le potentiel d'oxygène de la wüstite entre 920 et 1 250°C, pour toute composition et toute température.

En outre, les difficultés que soulevait la forme de la courbe représentant $\overline{H}'$ en fonction de x publiée antérieurement ([6]), disparaissent.

Comme le prévoyait autrefois M. Guichard, la thermogravimétrie ne peut permettre l'identification de phases à composition variable. Il est déjà remarquable que l'analyse mathématique de résultats suffisamment précis parvienne à déceler leur existence. Les résultats obtenus par Manenc semblent confirmer certaines de nos vues ([7]).

(*) Séance du 17 décembre 1962.

([1]) P. Raccah et P. Vallet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2682.
([2]) P. Raccah et P. Vallet, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1038.
([3]) P. Raccah et P. Vallet, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2555.
([4]) P. Raccah et P. Vallet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1919.
([5]) P. Raccah, *Thèse*, série B, n° d'ordre 8, n° de série 7, juin 1962, Rennes.
([6]) L. S. Darken et R. W. Gurry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1398.
([7]) Communication privée, non publiée.

(*Laboratoire de Chimie minérale A de la Faculté des Sciences de Rennes*
et *Département de Chimie physique*
de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie à Saint-Germain-en-Laye.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la capacité calorifique du nickel à température élevée, de* 1120 *à* 1919°C. Note (*) de MM. **Henri Geoffray**, **Albert Ferrier** et **Michel Olette**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'enthalpie du nickel, pur à 99,95 %, a été étudiée dans les états solide et liquide à l'aide d'un calorimètre à chute. La chaleur de fusion proposée est de 4176 ± 54 cal/at-g.

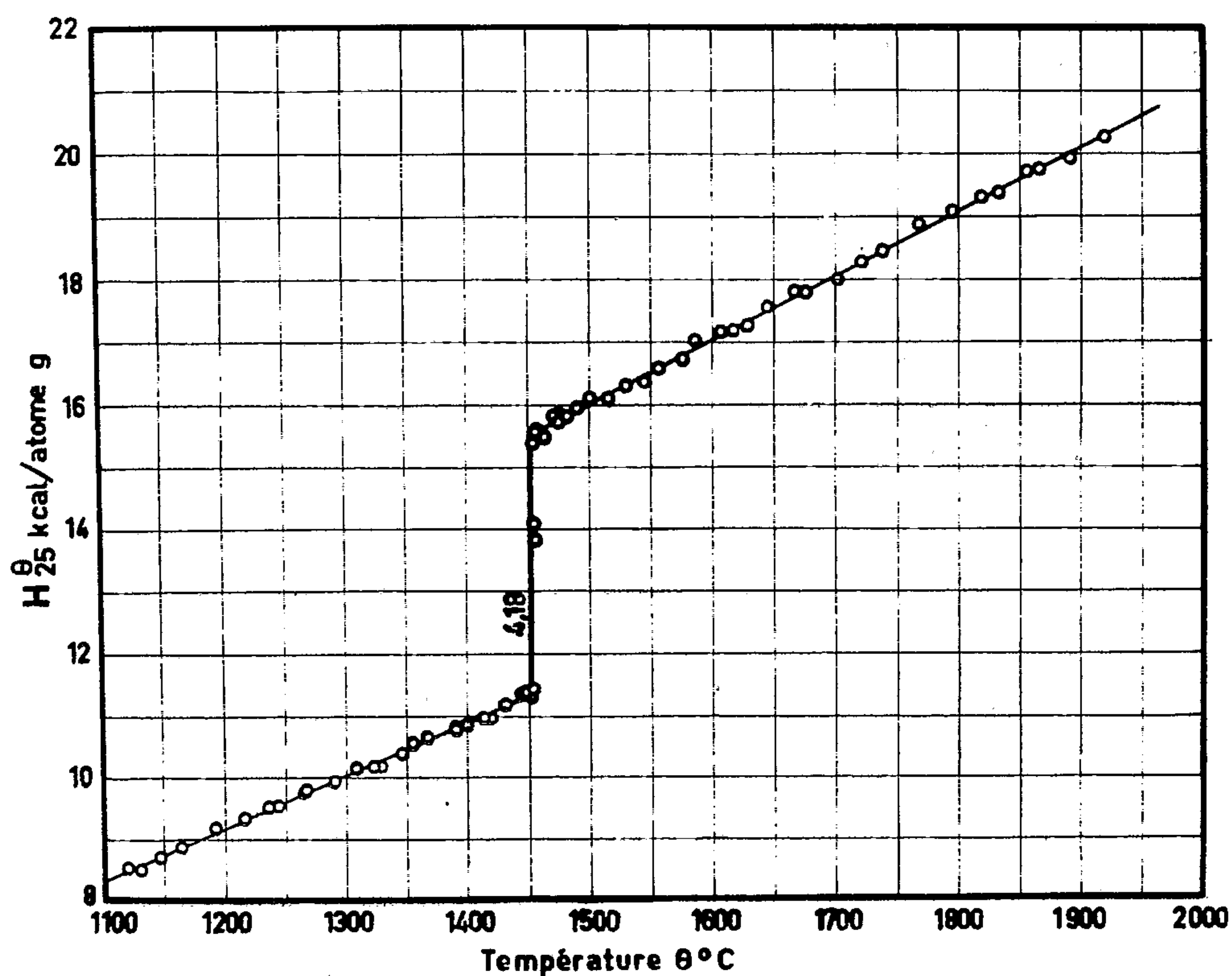
Cette étude sur l'enthalpie du nickel fait suite à notre étude sur l'enthalpie du fer récemment publiée (1). L'enthalpie du nickel a été étudiée par de nombreux auteurs dans l'état solide. Leurs résultats concordent bien entre eux jusqu'à une température de 1150°C environ, ainsi qu'avec les résultats plus récents de Krauss et Warncke en 1955 (2) ayant pour objet la mesure de la chaleur spécifique. Au-delà de cette température, les seuls résultats existants sont ceux de Wüst, Meuthen et Durrer en 1918 (3) et de Umino en 1927 (4), et ils sont très divergents. Les travaux de Hultgren en 1960 (5) qui comportent, d'une part des résultats expérimentaux dans le domaine de température 527-1097°C et, d'autre part, une compilation complète ont permis à cet auteur d'extrapoler les résultats existants. Les valeurs qu'il propose ont été prises comme référence dans le présent travail pour pouvoir comparer les résultats des différents expérimentateurs dans le domaine de température étudié. Le tableau suivant résume l'état de nos connaissances sur l'enthalpie du Ni avant le présent travail.

Domaine.	Température (°C).	Valeurs proposées par Hultgren.	Écart (%) par rapport aux valeurs de Hultgren prises comme référence. Wüst-Meuthen et Durrer (100-1 520°C).	Umino (100-1630°C).	Krauss et Warncke (180-1 164°C).
			32 mesures.	19 mesures.	
Solide.....	1 100	8 270	−0,57	−3,75	+0,23
	1 453	11 360	−4,11	−4,14	-
			4 mesures.	3 mesures.	
Liquide....	1 453	15 570	−8,89	−3,40	-
	1 600	16 932	-	−1,72	-

On remarque que les données enthalpiques sont peu nombreuses et dispersées à l'état liquide.

Le présent travail a été réalisé à l'aide d'un calorimètre à chute, du type adiabatique, précédemment décrit (6). L'espace laboratoire est vidé d'air, puis rempli d'argon sous une pression de 20 mm de mercure.

L'échantillon est porté à la température désirée dans un four à enroulement de molybdène protégé de l'oxydation par une circulation d'azote à 10 % d'hydrogène. Le tube laboratoire est en alumine pure recristallisée ou en mullite. La lecture de la température initiale est faite à l'aide d'un pyromètre à disparition de filament, étalonné aux points de fusion : de l'or (1063°C), du palladium (1552°C) et du platine (1769°C), dans le four même. On a vérifié que la température de fusion du nickel estimée d'après la courbe enthalpique, concordait bien avec celle proposée par



Wensel et Roeser en 1930 [7], qui est de 1453 ± 1°C, compte tenu de la correction de température imposée par la convention de 1948. Le nickel employé, de provenance Mond, a été purifié par fusion sous vide. Sa pureté est supérieure à 99,95 %, les impuretés principales étant O_2 = 0,004 %, C = 0,006 %, N_2 = 0,001 % et Fe = 0,020 %. D'autres impuretés Ca, Cu, Si ont été décelées par spectrographie. Après manipulation à haute température, au-dessus de 1700°C, la teneur en O_2 peut atteindre 0,04 à 0,06 %, celle en N_2 restant inchangée, 0,001 %.

Il a été procédé à 62 manipulations régulièrement réparties dans le domaine de température : 1120-1919°C. Nos résultats ont été rapportés à 1 at-g de nickel, soit 58,71 g, et nous avons choisi comme température de référence à 25°C.

L'ajustement par la méthode des moindres carrés de deux relations linéaires, qui sont supposées représenter réellement la loi physique, conduit aux fonctions suivantes :

Domaine.	Nombre de mesures.	$H^0_{25} = f(\theta)$.	Écarts extrêmes (cal).		Écart quadratique moyen (cal).
Solide.......	27	$8{,}652\,\theta - 1\,215$	+ 84	− 110	54
Liquide.....	33	$10{,}295\,\theta + 574$	+ 136	− 139	75

Nous avons calculé aux températures extrêmes l'écart relatif sur l'enthalpie entre les valeurs estimées par Hultgren et les nôtres prises comme référence.

Température (°C)...	1 120.	1 453 (solide).	1 453 (liquide).	1 919.
$\frac{\Delta H}{H}$ (%)...........	−0,40	+0,30	+0,31	−2,28

En supposant nos mesures réparties selon une distribution de Gauss, nous proposons pour la chaleur de fusion du nickel par la valeur de 4176 ± 54 cal/at-g avec une probabilité de 0,95. Cette valeur est compatible avec celle estimée par Hultgren (4 210 cal). Elle est voisine de la chaleur de fusion du fer γ, également de structure cubique à faces centrées, récemment estimée [(1), (8)]. Elle est aussi en accord avec la valeur de 4 000 cal calculée par Lucas (9) en supposant l'entropie de fusion égale pour tous les métaux de même nombre de coordination.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) A. Ferrier et M. Olette, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2322.

(2) F. Krauss et H. Warncke, *Z. Metallk.*, janvier 1955, p. 61-69.

(3) F. Wüst, A. Meuthen et R. Durrer, *Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesen*, 204, 1918, p. 1-63.

(4) S. Umino, *Science Reports of the Tohoku Univ.*, 15, 1926, p 597-617.

(5) R. Hultgren, *Selected values for the thermodynamic properties of Metals and Alloys. University de Berkeley*, Californie, p. 1309-1918.

(6) M. Olette, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 891.

(7) H. T. Wensel et F. Roeser, *Bureau of Standards Journal of Research*, 5, 1930, p. 1309-1318.

(8) A. Ferrier, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 104.

(9) L. D. Lucas, Communication personnelle.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Département Chimie physique, 185, rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise* et *École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie de Grenoble.*)

CAPILLARITÉ. — *Potentiel électrique obtenu par les gouttes tombantes des liquides.* Note (*) de MM. **Constantin Sălceanu** et **Octavian Birău**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs poursuivent leurs recherches concernant l'obtention des potentiels électriques des gouttes tombantes des liquides dipolaires, en appliquant des potentiels électriques auxiliaires à l'électrode d'échappement des liquides. Ils trouvent une variation linéaire de même ordre, du potentiel, dans le cas de l'eau, l'acétone et le nitrobenzène et une influence presque nulle, pour quelques liquides non polaires, comme : CCl_4, l'hexane, le nonane, le benzène et le cyclohexane.

Pour élucider la contribution des dipôles des liquides dans le phénomène électrique, qui accompagne la chute des gouttes sur la platine d'un électromètre sensible, phénomène qui a été annoncé par nous antérieurement [1], nous nous sommes proposés d'apporter, dans notre dispositif expérimental, quelques modifications qui puissent rendre visible la séparation des liquides polaires vis-à-vis de ceux non polaires.

D'abord, nous avons entouré notre dispositif d'une cage de Faraday, pour le mettre à l'abri de toute influence extérieure et ensuite nous lui avons assuré une bonne conduction à la terre, par un câble blindé.

La pièce métallique (en laiton, ayant un diamètre de 5 mm et un canal d'échappent de 1 mm comme diamètre), qui assurait la formation de la goutte, a été pourvue d'une borne, qui permettait l'application des potentiels convenables, positifs ou négatifs, aux divers liquides étudiés.

En notant par U les valeurs des potentiels, appliqués à la pièce métallique d'échappement des gouttes, et par U′ les valeurs des potentiels des gouttes tombantes, accusés par l'électromètre, nous avons dressé un tableau des valeurs correspondantes, dans le *cas de l'eau*, pour divers potentiels employés positifs ou négatifs, variant entre 1,5 et 12 V.

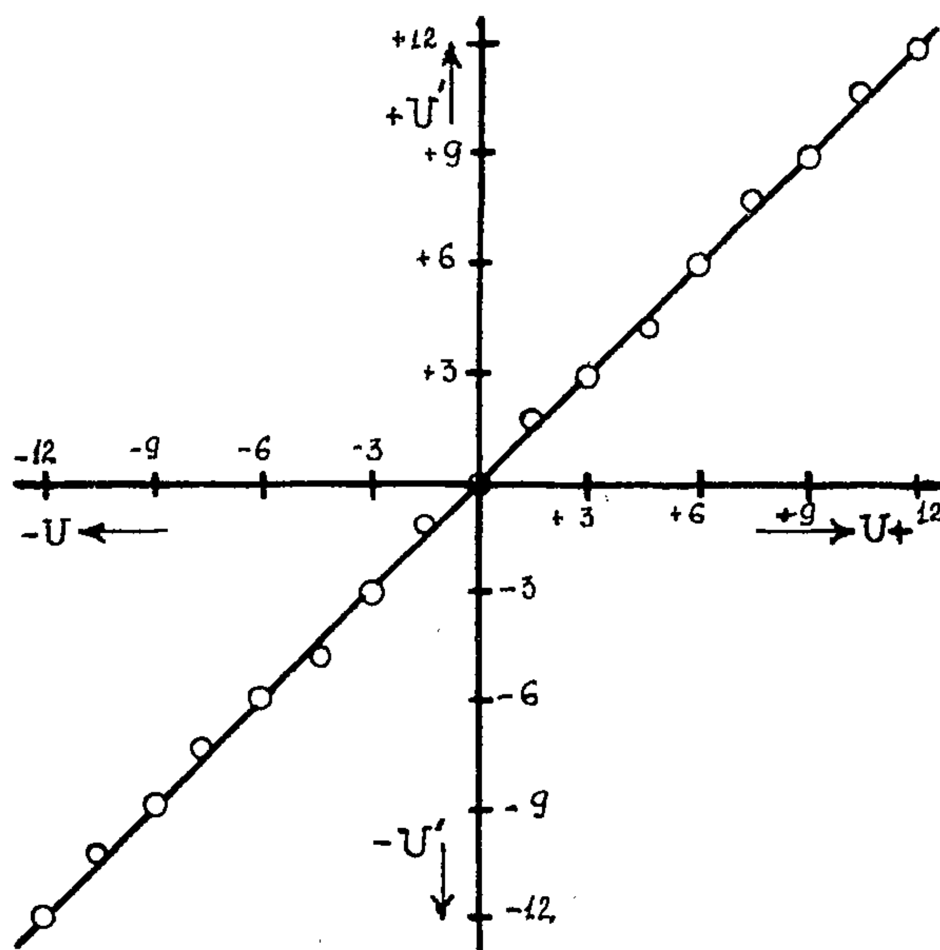
U(V).	U′(V).	U(V).	U′(V).
+ 1,5	+ 1,5	− 1,5	− 1,5
+ 3	+ 3,1	− 3	− 3
+ 4,5	+ 4,6	− 4,5	− 4,5
+ 6	+ 6	− 6	− 6,1
+ 7,5	+ 7,7	− 7,5	− 7,4
+ 9	+ 9	− 9	− 9
+ 10,5	+ 10,6	− 10,5	− 10,4
+ 12	+ 12	− 12	− 12

Le tableau montre que les potentiels de la goutte ont les mêmes signes et les mêmes valeurs que celles des potentiels appliqués à la pièce métallique d'échappement des gouttes. De même, leurs valeurs augmentent avec celles des potentiels appliqués.

Il faut préciser, de nouveau, que les gouttes tombantes des liquides sont considérées dans les conditions établies dans les Notes publiées antérieurement, où le potentiel, accusé par l'électromètre, est obtenu par la chute d'une seule goutte de liquide.

Le diagramme correspondant au tableau montre une variation linéaire des valeurs obtenues dans le domaine étudié (*fig.* 1).

En travaillant avec l'acétone et le nitrobenzène, qui ont un moment dipolaire tout différent de celui de l'eau, nous avons obtenu, en gardant les mêmes conditions de travail, la même variation linéaire des potentiels des gouttes tombantes, que dans le cas de l'eau.



Par contre, les liquides non polaires, comme le CCl_4, l'hexane, le benzène, le nonane et le cyclohexane ont montré une variation du potentiel de la goutte, presque nulle, en comparaison avec la variation du potentiel de la pièce métallique d'échappement des gouttes. Cela marque une séparation nette entre les liquides polaires et non polaires étudiés par nous.

Ayant en considération nos derniers résultats, par l'application du potentiel auxiliaire, nous cherchons à interpréter nos expériences en admettant que seulement les substances dipolaires ont la propriété de communiquer les charges électriques à l'électromètre. Les dipôles du liquide s'orientent sous l'influence du champ électrique extérieur, laissant se rassembler les charges de même signe, provoquées par cette influence.

Quand la goutte se détache de sa masse, elle communique cette charge à l'électromètre, tant que les dipôles restent orientés, c'est-à-dire un temps très court. Quand les dipôles prennent leur état chaotique, ils deviennent une barrière pour les charges électriques, et l'électromètre n'accuse aucune

influence, ou bien une influence très petite. C'est ce que nous obtenons par l'expérience.

Il en résulte aussi de nos expériences que le dipôle n'exerce son influence que seulement par sa présence et non par sa grandeur. Cela explique les variations semblables, sinon identiques, obtenues pour les trois liquides dipolaires étudiés : l'eau, l'acétone et le nitrobenzène.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1657 et 255, 1962, p. 1299.

(*Université de Timisoara, Roumanie.*)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Variations, avec le degré de déshydratation, des anomalies thermiques, à basse température, des cristaux de nitrate de cobalt.* Note (*) de Mlle **Paulette Pouillen** et M. **Jean Saurel**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les anomalies thermiques observées, à basse température, pour des cristaux de nitrate de cobalt, varient en position et en amplitude, suivant le degré de déshydratation de ces cristaux.

La teneur en eau des cristaux de nitrate de cobalt, qui cristallisent normalement avec 6 mol d'eau à la température ordinaire, varie rapidement avec l'état hygrométrique du milieu dans lequel ils se trouvent.

On a déjà signalé pour ce sel [1] les modifications des anomalies thermiques, à basse température, quand il y a une absorption d'eau. Ces anomalies sont également modifiées quand il y a une perte d'eau.

La perte d'eau du produit est déterminée par pesées, après passage au dessiccateur à la température ordinaire.

La déshydratation s'accompagne d'une modification de la coloration des cristaux qui passent, par exemple, du rouge au rose clair pour une perte de 2 mol d'eau par molécule de sel. Pendant cette perte le produit se présente sous forme d'un mélange non homogène de cristaux rouges et roses.

Au cours de la déshydratation, dans un dessiccateur donné, la perte de poids atteint assez rapidement (en deux jours) une valeur correspondant au départ de 2 mol d'eau. La courbe du poids en fonction du temps présente alors un palier qui correspond à la formation du tétrahydrate. Après 24 h environ, la perte de poids reprend lentement jusqu'à l'obtention, au bout de plusieurs semaines, d'un nouveau palier, celui du bihydrate. Dans le dessiccateur utilisé on n'a pas observé de perte d'eau au-delà du bihydrate. La figure 1 représente le nombre de molécules d'eau perdues par molécule de sel, en fonction du temps. On notera sur cette courbe que le passage par la composition correspondant au trihydrate ne semble pas s'accompagner de variation marquée de la perte de poids.

Nous avons étudié, par analyse thermique à basse température, le déplacement et le changement d'importance des anomalies de l'hexahydrate, pour des échantillons prélevés en cours de déshydratation.

Au refroidissement, l'anomalie observée à — 75°C dans le cas de l'hexahydrate, diminue régulièrement d'importance avec la diminution de la teneur en eau; la méthode utilisée ne permet plus de la déceler avec certitude pour le tétrahydrate. La figure 2 représente l'amplitude de cette anomalie en fonction du nombre de molécules d'eau perdues par molécule de sel.

Au réchauffement, on peut noter les points suivants :

a. L'anomalie observée de — 34 à — 31°C pour l'hexahydrate se déplace rapidement, au début de la déshydratation, pour des échantillons prélevés successivement, jusqu'à la perte d'environ 0,5 mol d'eau. Pour de tels

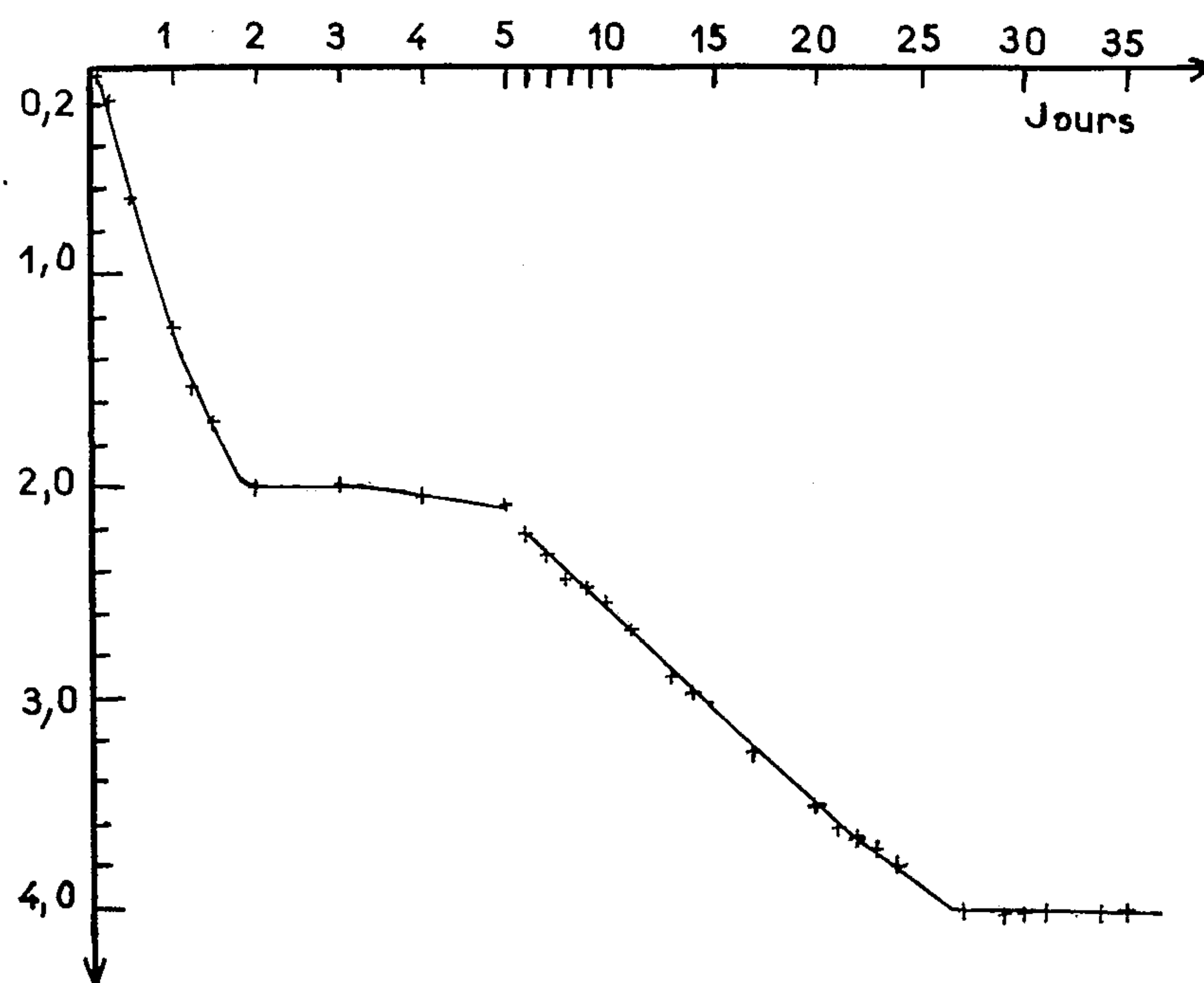


Fig. 1.

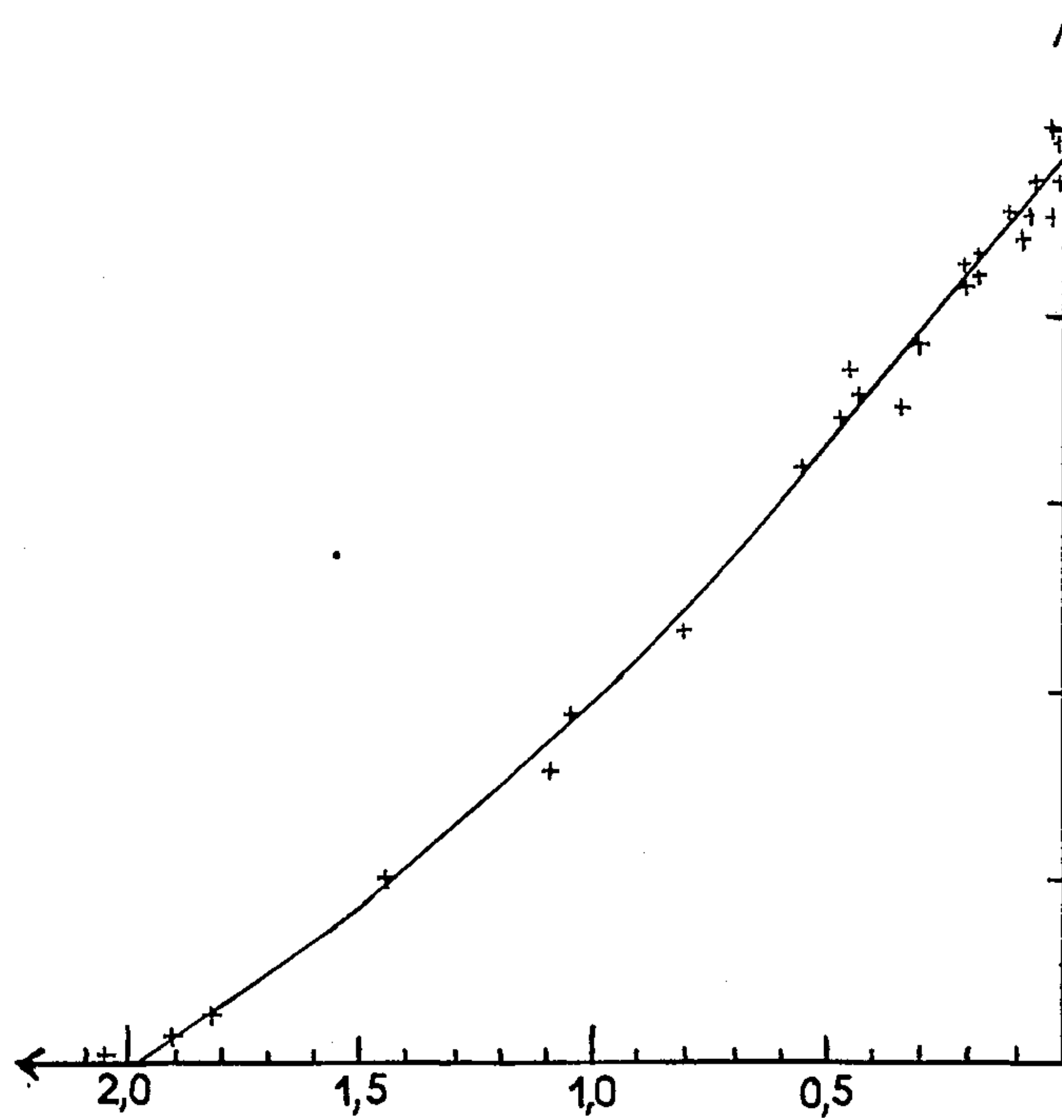


Fig. 2.

échantillons, le début et l'étalement de cette anomalie sont mal définis, ce qui s'accompagne naturellement de variations de l'amplitude observable par analyse thermique ainsi qu'on peut le voir sur la figure 3 où l'on a porté, comme sur la figure 2, l'amplitude des anomalies en fonction du nombre de molécules d'eau perdues par molécule de sel.

b. Pour une perte d'eau supérieure à 0,5 mol, cette anomalie se situe toujours entre — 15 et — 9°C et son amplitude diminue régulièrement

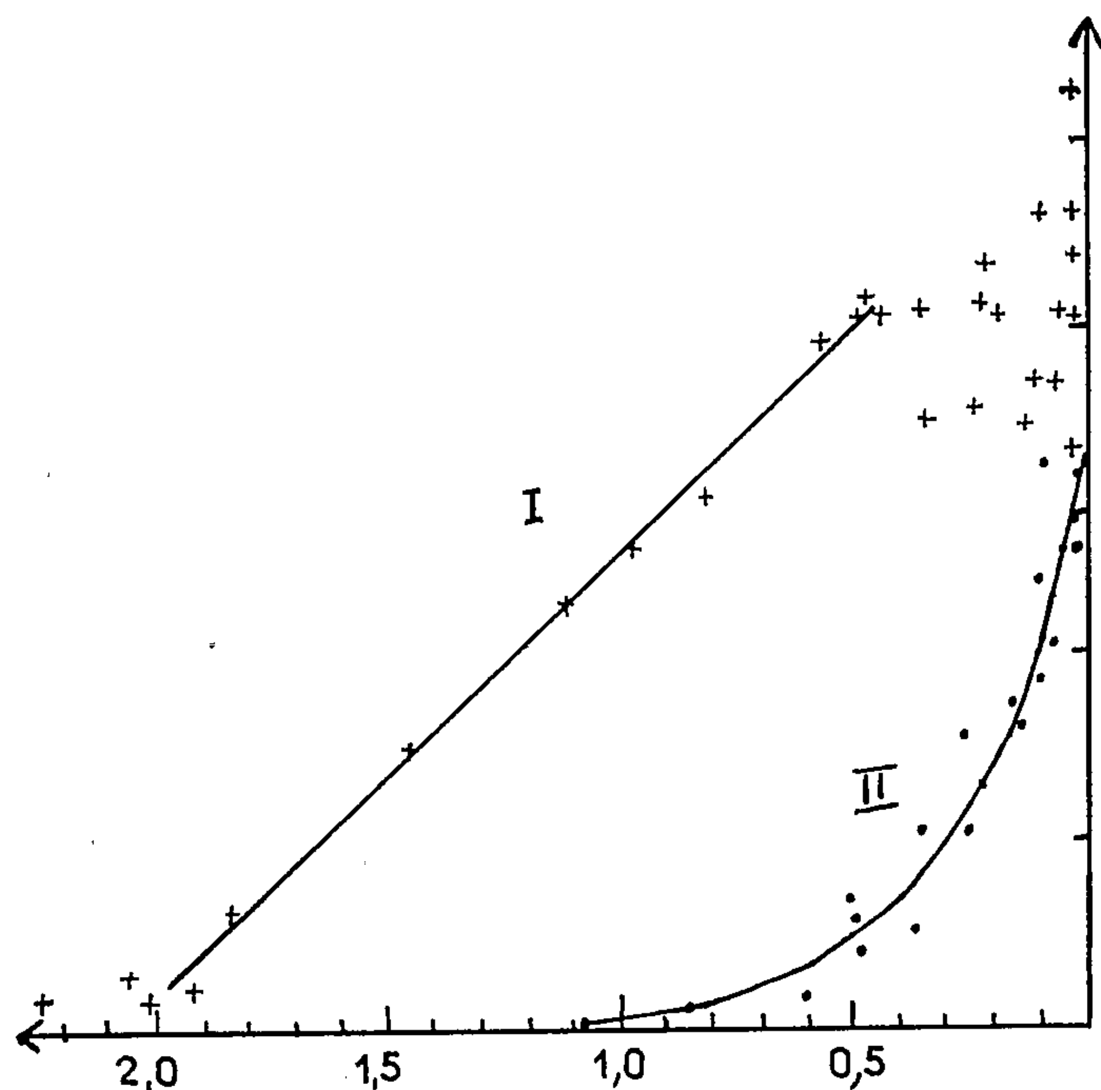


Fig. 3.

lorsque la teneur en eau diminue jusqu'à l'obtention du tétrahydrate (courbe I de la figure 3). Pour le tétrahydrate, cette anomalie est très faible mais cependant encore visible. Le bihydrate a un comportement analogue à celui du tétrahydrate.

c. L'anomalie observée à + 20°C pour l'hexahydrate ne semble pas se déplacer sensiblement en fonction de la déshydratation mais son amplitude diminue rapidement. Elle n'est pratiquement plus décelable après la perte d'environ une molécule d'eau (courbe II de la figure 3).

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) P. Pouillen et J. Saurel, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 61.

*(Laboratoire de Thermodynamique,
Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Études potentiocinétique et intensitocinétique de l'effet de l'ion* Zn^{++} *sur l'électrodépôt du nickel.* Note (*) de M. **Jerzy Mindowicz**, Mme **Carmen Capel-Boute** et M. **Claude Decroly**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les méthodes potentiocinétique et intensitocinétique, appliquées au dépôt du nickel en présence d'ions Zn^{++}, ont montré, comme précédemment pour le cobalt, que l'effet inhibiteur du zinc se caractérise par un véritable phénomène de « passivation cathodique ». L'apparition de cette passivation a été étudiée en solutions tamponnées (pH 3,6) et de concentration constante en chlorures, en fonction du rapport des concentrations Ni^{++}/Zn^{++} et de la température. Ces résultats appuient l'hypothèse de la formation secondaire d'un film d'hydroxydes, favorisée par une adsorption superficielle du cation Zn^{++}.

Dans une recherche déjà citée (1) sur l'effet d'ions plus électronégatifs (Ca^{++}, Ba^{++}, Sr^{++}, Mg^{++}) sur les surtensions de dépôt des métaux du groupe du fer, l'application des techniques potentiocinétique et intensitocinétique déjà décrites [(2), (3), (4)] a été étendue à l'étude des effets du cation Zn^{++}.

Les données de la littérature [(5), (6)] permettaient de prévoir que le cation Zn^{++} devait exercer sur la décharge du nickel ou du fer un effet inhibiteur semblable à celui observé sur la décharge du cobalt, effet particulièrement étudié déjà dans notre laboratoire [(7), (8), (1), (9)].

Des séries de courbes potentiocinétiques et intensitocinétiques ont été établies (exemple *fig.* 1 et 2) pour le dépôt du nickel, en solutions tamponnées de concentration constante 2 *m* en chlorures (pH 3,6), pour chacun des rapports de concentrations Ni^{++}/Zn^{++} de 9/1, 8/2, 6/4, 4/6 et 2/8, aux températures de 20, 30, 40, 50 et 60°C. Effectivement, les réactions de décharge de Ni^{++} et H^{+} apparaissent plus ou moins rapidement limitées, ce qui permet d'atteindre la polarisation nécessaire à la décharge de Zn^{++}. Aux fortes concentrations en Zn^{++}, ou aux basses températures (20-30°C), cette limitation est quasi immédiate et la polarisation atteinte est voisine de celles observées normalement pour le dépôt du zinc seul. Aux températures plus élevées (40 à 60°C) elle se marque, à tension imposée (*fig.* 1), par un *maximum de courant*, ou à courant imposé (*fig.* 2), par un *saut de potentiel pour un courant limite*. La polarisation atteinte est aussi moins négative et indiquerait qu'une certaine codéposition du nickel avec le zinc reste possible.

En présence d'ions Zn^{++}, *l'inhibition de la réaction cathodique de dépôt du nickel*, comme du cobalt, *est d'autant plus rapide et plus complète que la température est plus basse et la concentration relative en* Zn^{++} *plus élevée.* Cependant, toutes conditions égales, *l'effet de passivation apparaît beaucoup plus rapidement dans le cas du nickel* (maximum de courant, ou courants limites, nettement plus faibles pour Ni^{++} que pour Co^{++}). *Par contre, la passivation semble moins efficace* (régression moins prononcée du courant

sur les courbes potentiocinétiques et relèvement du dernier palier de tension, très net dans le cas du nickel à 60°C). Sur certaines courbes intensitocinétiques, une zone d'oscillations apparaît, de durée croissante avec la température. La tension caractérisant la fin de cette zone correspond à un premier point singulier de la courbe potentiocinétique et lie ces phénomènes à une évolution des surfaces actives propres aux réactions de décharge compétitives de H^+ et Ni^{++}.

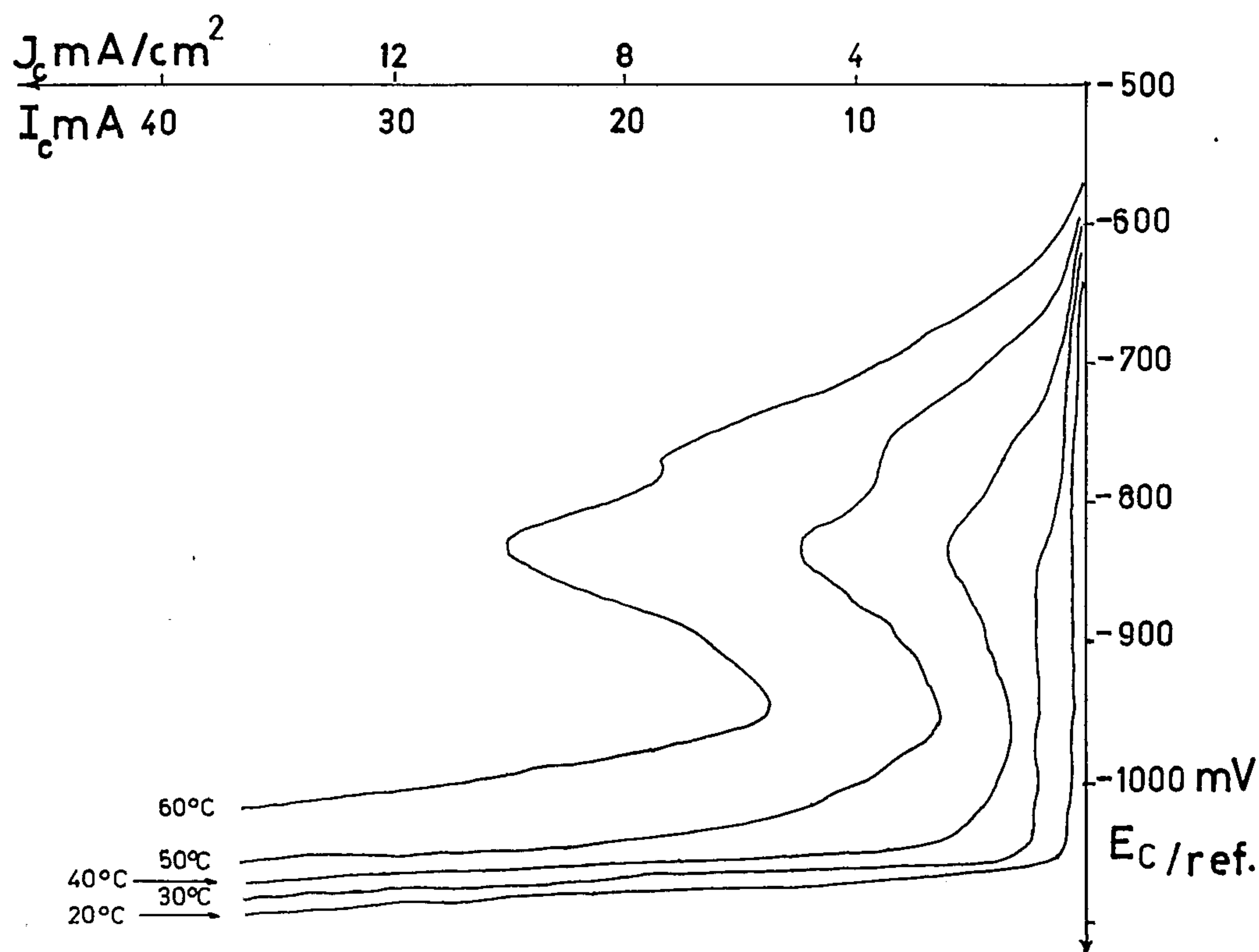


Fig. 1. — Courbes de polarisation cathodique potentiocinétiques (vitesse de polarisation : 40 mV/mn) sur cathode d'or ($S = 2,5\ cm^2$). Solution (0,6 *m* $NiCl_2$ + 0,4 *m* $ZnCl_2$ + 0,1618 *m* acide borique); pH 3,6. Électrode de référence Ag/AgCl dans la même solution, à même température).

La prévision et l'interprétation de ces phénomènes de passivation cathodique a été fondée précédemment sur des observations de composition, de rendement, de structure et de germination de dépôts de cobalt obtenus en présence de zinc en milieu de sulfates ([8]). Les observations en milieu de chlorures ([1]) ont confirmé que le phénomène n'était pas lié spécifiquement à la nature de l'anion mais bien à la concentration en ions Zn^{++} et à l'acidité. Ceci appuie l'hypothèse de la formation secondaire d'un film d'hydroxydes, principalement de zinc, favorisée initialement par une adsorption spécifique de ces cations et par l'alcalinisation locale résultant du dégagement d'hydrogène. Celui-ci est manifestement aug-

menté en présence de zinc, dans le cas du cobalt ([8]), et croît dans l'ordre Co-Ni-Fe pour le dépôt cathodique de ces métaux, en solutions pures de leurs chlorures ([10]).

On peut donc légitimement prévoir que les mêmes phénomènes sont à la base du codépôt du fer et du zinc étudié autrefois par Foerster ([11]).

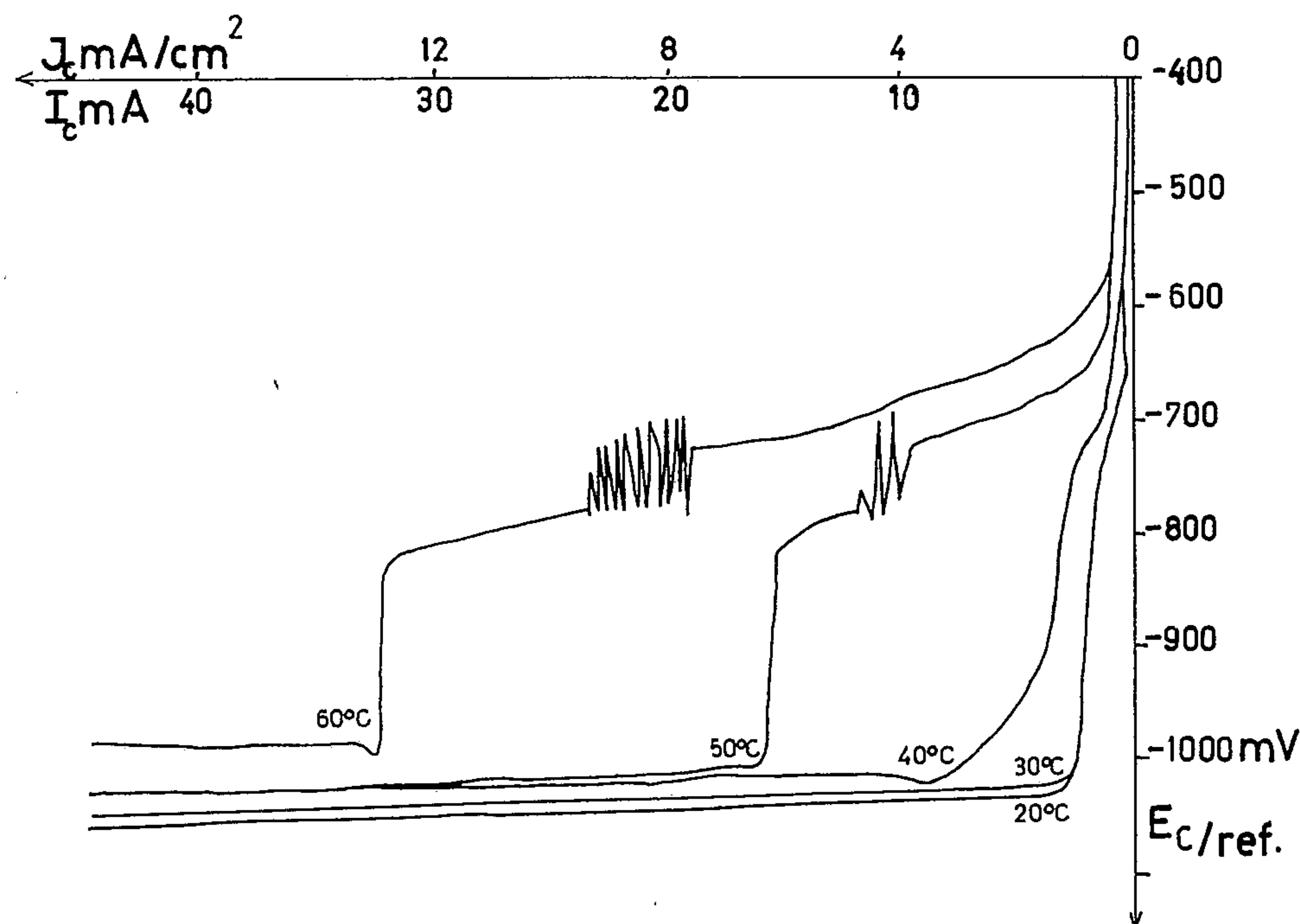


Fig. 2. — Courbes de polarisation cathodique intensitocinétiques (vitesse de polarisation : 4 mA/mn). Mêmes électrodes et solution.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

([1]) J. Mindowicz, C. Capel-Boute et C. Decroly, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1414.

([2]) J. Mindowicz, *Electrochimica Acta*, 6, 1962, p. 135.

([3]) M. Pepersack, Travail de fin d'études, Bruxelles, 1962.

([4]) M. Pepersack, C. Capel-Boute et C. Decroly, *C.I.T.C.E.*, Rome, 1962 (sous presse).

([5]) A. J. Allmand, *The principles of Applied Electrochemistry*, Arnold, Londres, 1924, p. 119.

([6]) A. T. Vagramian et Z. A. Solovieva, *Le dépôt électrolytique des métaux*, Dunod, Paris, 1958, p. 184.

([7]) M. Yunus, *Thèse*, Bruxelles, 1961.

([8]) M. Yunus, C. Capel-Boute et C. Decroly, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 59, 1962, p. 131.

([9]) M. Yunus, J. Mindowicz, C. Capel-Boute et C. Decroly, 13e *réunion du C.I.T.C.E.*, Rome, 1962 (à paraître dans *Electrochimica Acta*).

([10]) J. Mindowicz, *Electrochimica Acta*, 5, 1961, p. 202.

([11]) F. Foerster et P. Escher, *Z. Elektrochem.*, 22, 1916, p. 93.

(Laboratoire d'Électrochimie et Métallurgie,
Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences appliquées.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la vitesse de refroidissement sur la température de début de la transformation* $\gamma \rightarrow \beta$ *des alliages uranium-niobium refroidis depuis le domaine* γ. Note (*) de MM. **Claude Collot** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs montrent que le niobium, comme le molybdène (1), abaisse la température de début de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ de l'uranium et que cet effet est d'autant plus important que la vitesse de refroidissement est plus élevée. Cette constatation est valable pour le domaine des vitesses de refroidissement qu'ils ont pu explorer, soit 1-2 000°C/mn.

Cette étude a été effectuée à l'aide d'un montage d'analyse thermique simple utilisant un couple thermoélectrique et un enregistreur galvanométrique à suiveur de spot. La figure 1 représente les courbes enregistrées au cours de la trempe dans l'argon gazeux ($v_R = 23$°C/mn) d'alliages à 2,5 (*a*) et 5 at. Nb % (*b*). On voit que les anomalies de début de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ sont extrêmement nettes. Il n'en va pas de même pour la transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

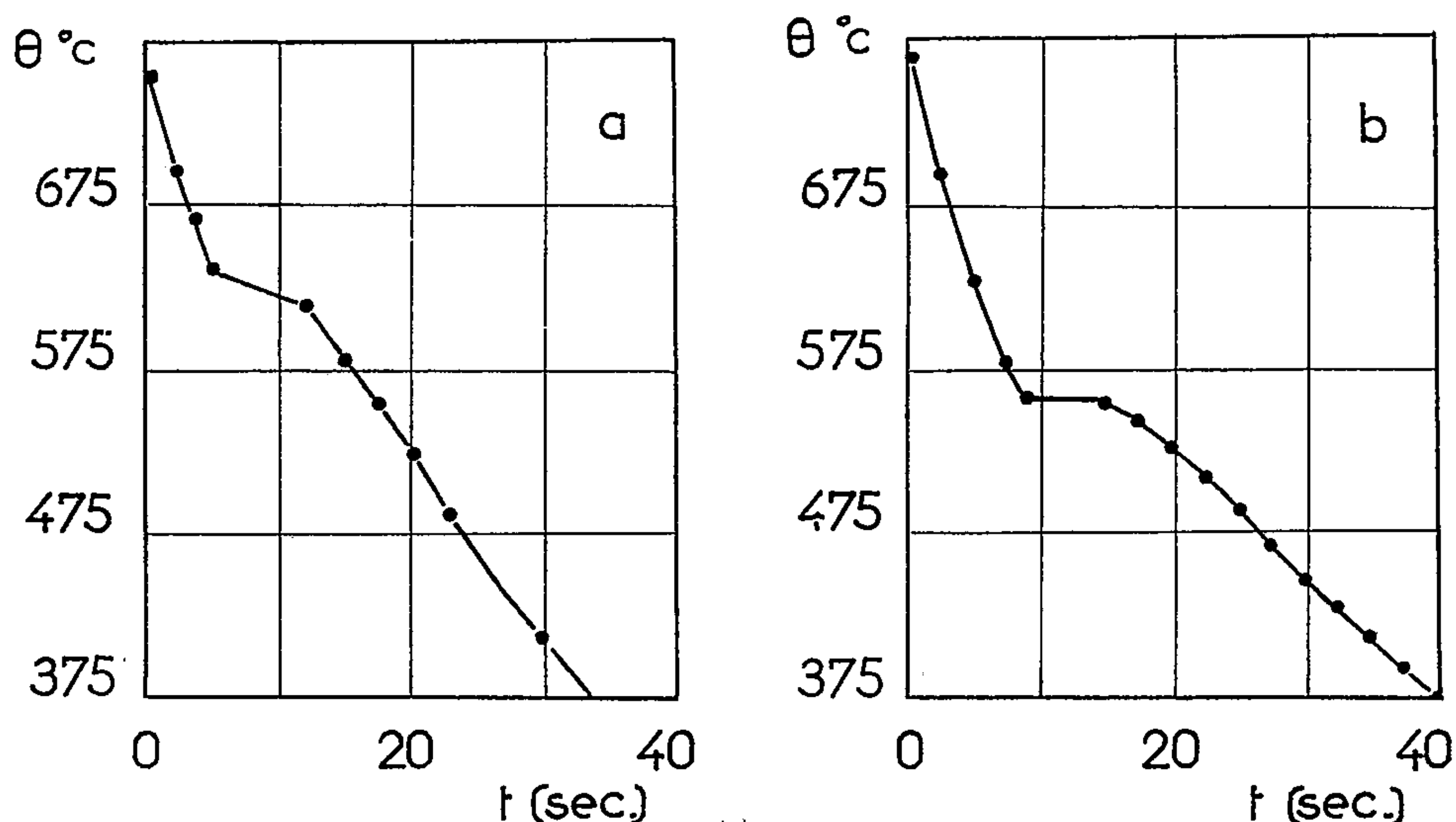


Fig. 1. — Courbes d'analyse thermique enregistrées au cours du refroidissement d'alliages uranium-niobium depuis le domaine γ.
Vitesse de refroidissement : 23°C/mn (courant d'argon).
(*a*) alliage à 2,5 at. Nb %; (*b*) alliage à 5 at. Nb %.
Abscisses : temps (secondes); ordonnées : températures (°C).

Les courbes de la figure 2 représentent les variations de l'abaissement de la température de début de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ en fonction de la vitesse de refroidissement. On voit que, dans le cas de l'alliage à 2,5 at. Nb % qu'on peut comparer à l'alliage à 2,8 at. Mo % (1) (*fig.* 2 *a*), l'abaissement de la température de transformation commençante qui est de 37°C pour

une vitesse de refroidissement de 1,1°C/mn passe à 118°C pour une vitesse de refroidissement de 2 000°C/mn. Dans le cas de l'alliage à 5 at. Nb %, cet effet est encore plus important puisque, pour les mêmes vitesses de refroidissement, la température de début de transformation est abaissée respectivement de 39 et de 154°C/mn.

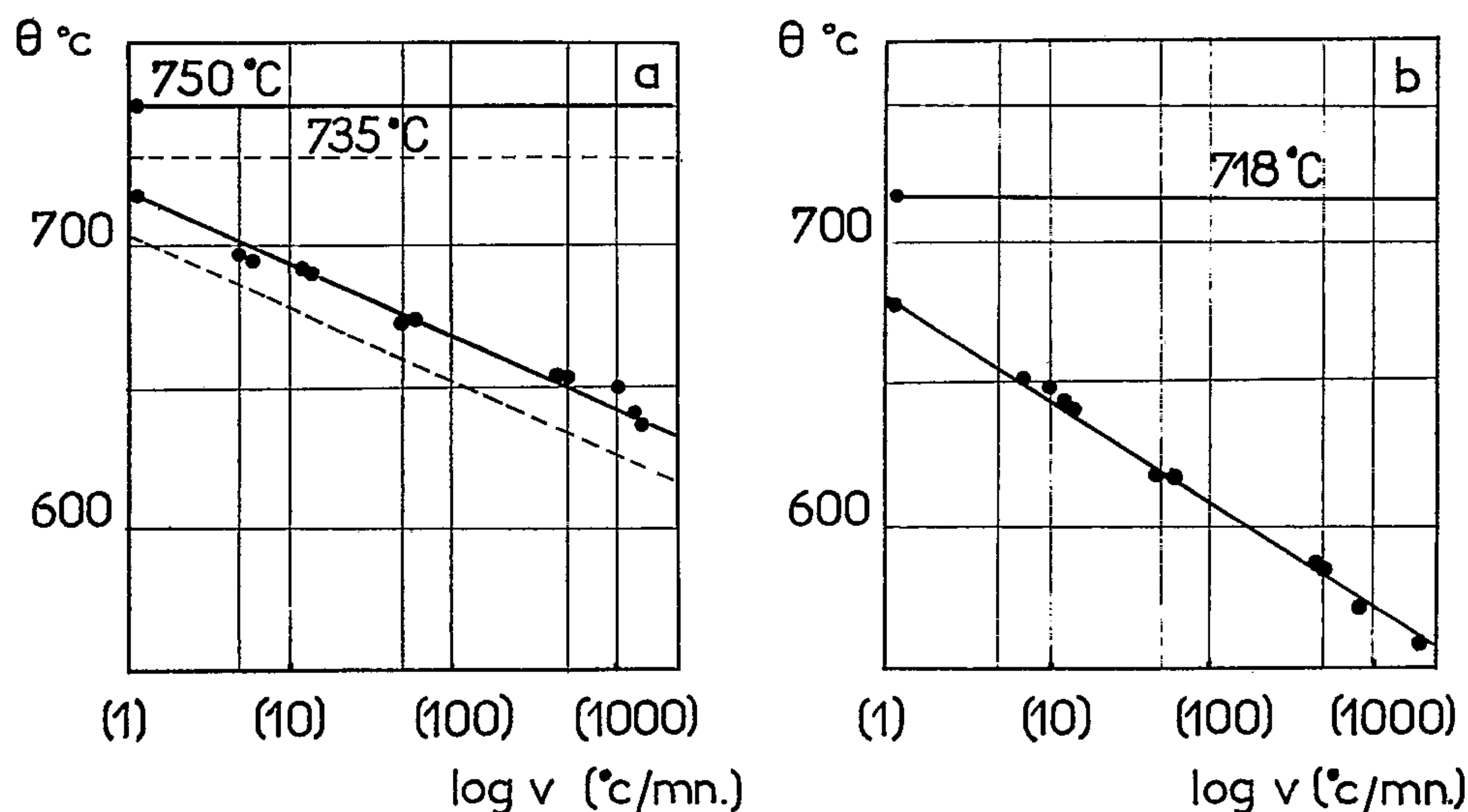


Fig. 2. — Relation entre la vitesse de refroidissement et la température de début de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ dans les alliages uranium-niobium : (*a*) à 2,5 at. Nb %; (*b*) à 5 at. Nb %.
La courbe en pointillés tracée sur la figure 2 *a* a été obtenue par Delaplace (1) sur l'alliage uranium-molybdène à 2,8 at. Mo %.
Abscisses : log (*v*), vitesse de refroidissement (°C/mn). Ordonnées : températures (°C).

Les figures 2 *a* et 2 *b* ne sont des droites que dans l'étroit domaine de vitesses de refroidissement que nous avons étudié : 1°C/mn ou 0,017°C/s; 2 000°C/mn ou 33°C/s. Aux vitesses de refroidissement de l'ordre de 600°C/s que nous n'avons pratiquement pas pu dépasser, les alliages à 2,5 et 5 at. Nb % subissent encore la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ (2).

La figure 2 *a* semble montrer que le niobium et le molybdène ont sensiblement le même pouvoir stabilisant vi-à-vis de la structure γ. Nous montrerons dans de prochaines publications que le niobium est, au contraire, un agent stabilisant de la phase β beaucoup moins efficace que le molybdène.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) J. Delaplace et R. Bigot, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4157; J. Delaplace, *Thèses*, Nancy, septembre 1959, Rapport C. E. A. n° 1399, p. 45.

(2) C. Collot, *Thèses*, Nancy, septembre 1962.

(*Laboratoire de Physique de l'État Métallique, Faculté des Sciences, E.N.S.M.I.M., Nancy* et *Département de Métallurgie du C. E. A., Saclay.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Transformation martensitique des aciers* 18-10 *austénitiques à bas carbone, lors de l'écrouissage et du fluage à très basses températures.* Note (*) de MM. **Daniel Mugnier** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

On a montré, dans une Note précédente (¹), comment la déformation plastique à très basses températures était responsable de la transformation austénite → martensite, par formation de plans de glissements et d'une phase hexagonale compacte intermédiaire instable. On montre ici que, d'une façon générale, la quantité de martensite formée, à température constante, est une fonction univoque de la déformation plastique.

Les aciers inoxydables austénitiques, du type 18-10 à bas carbone, subissent, lors d'une déformation plastique par traction à très basse température, un changement de structure qui les rend martensitiques, la quantité de martensite formée pouvant atteindre près de 100 % [(²), (³)]. Nous avons cherché à mettre en évidence les paramètres, autres que les paramètres métallurgiques, déterminant cette transformation.

Or, ces aciers fluent de façon importante, même à très basses températures (²). On pouvait donc, dès lors, séparer l'influence des diverses variables, en opérant soit à contrainte croissante au cours d'une mise en charge, soit à contrainte constante au cours du fluage. Afin de n'observer, dans ce dernier cas, que ce qui était réellement dû au fluage, nous avons pris soin de maintenir la contrainte $\tau = F/S$ (F, force appliquée; S, section réelle de l'éprouvette) constante, à l'aide d'un appareil réduisant la charge au fur et à mesure de l'allongement et de la diminution de section de l'échantillon (⁴).

Par ailleurs, la martensite étant ferromagnétique, tandis que l'austénite paramagnétique est d'aimantation négligeable, même à 20 000 Oe, devant la précédente, et qu'on admet, en général, que la phase hexagonale donne aussi une contribution négligeable à l'aimantation totale (⁵), il est possible de déterminer la proportion de martensite M % contenue dans un échantillon, connaissant son aimantation à saturation σ, par la formule

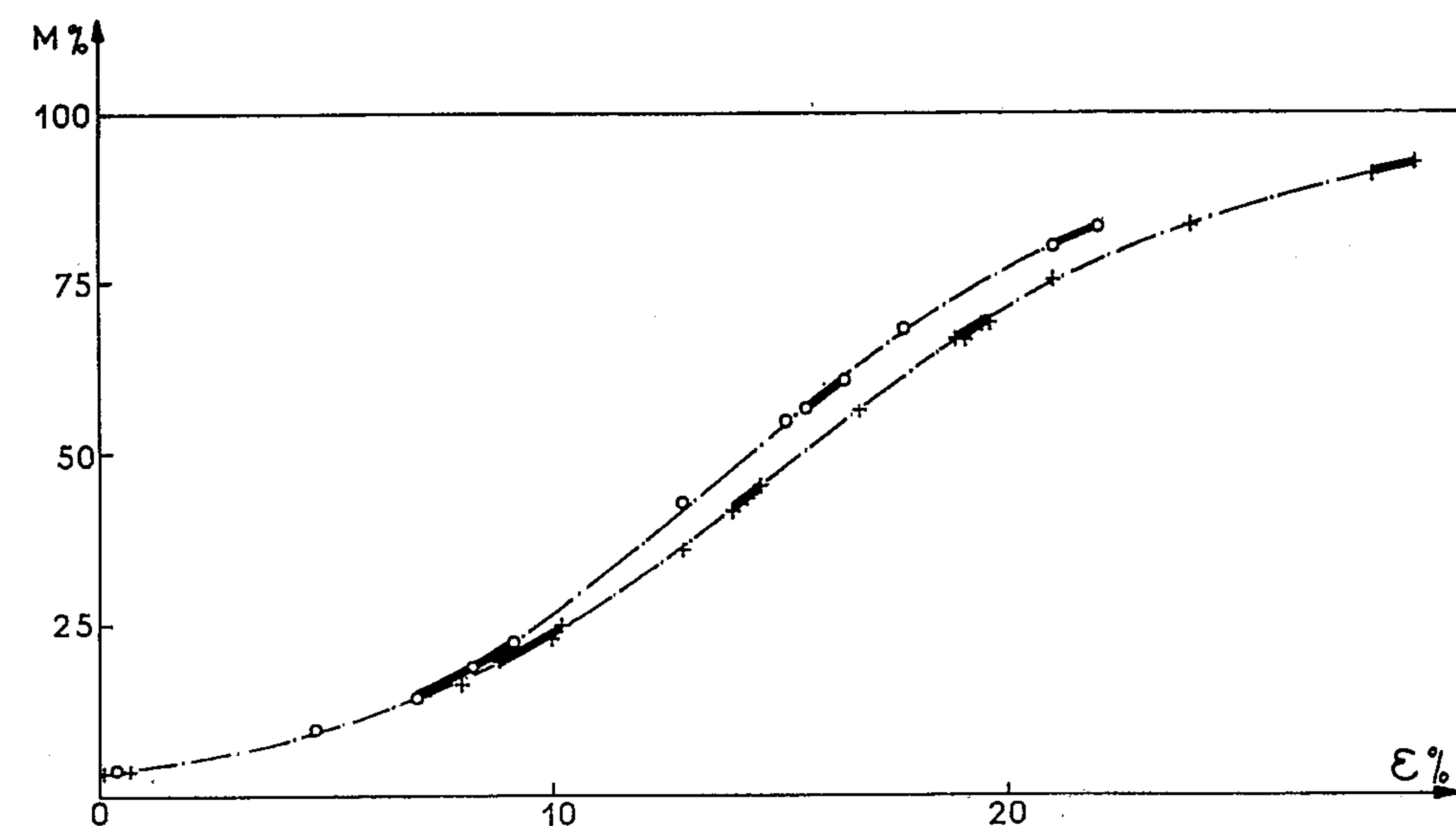
$$M\,\% = \frac{\sigma}{\sigma_\infty} \times 100,$$

où σ_∞ est l'aimantation à saturation pour l'acier totalement martensitique :

$$\sigma_\infty = 149 \text{ u.é.m. C.G.S./g} \quad (^6).$$

Nous avons étudié systématiquement la quantité de martensite formée au cours de la déformation, aussi bien lors d'une mise en charge que lors du fluage, en mesurant l'aimantation des éprouvettes. Cette mesure a été faite au galvanomètre balistique, à l'aide d'un système de bobines axé

sur l'échantillon, pour un champ magnétique de 2 500 Oe. Des prélèvements faits après ces mesures, sur lesquels nous avons déterminé la saturation par une méthode traditionnelle, nous ont permis de connaître la loi d'approche et, en définitive, d'évaluer l'aimantation à saturation à partir de nos mesures au cours de la déformation, avec une précision meilleure que 1 %. Les échantillons en feuillard de 2/10 de millimètre se prêtaient particulièrement bien à ces mesures magnétiques.



—·—·— M = f(ε) à la mise en charge.

▬▬▬ M = f(ε) au fluage pour différentes contraintes.

o : Température de l'azote liquide.

+ : Température de l'hydrogène liquide.

La figure ci-dessus donne M % en fonction de la déformation plastique relative vraie, $\varepsilon = \text{Log}\, l/l_0$ (si $\Delta l/l_0 \leqq 10\ \%$, $\varepsilon \sim \Delta l/l_0$), à 77 et 20° K, pour un acier (Cr, 17,6; Ni, 9,8; C, 0,03) préalablement hypertrempé depuis 1 150°C en atmosphère inerte.

Les parties en traits mixtes ont été obtenues pendant la mise en charge rapide des éprouvettes. Les parties en traits gras correspondent au fluage de ces divers échantillons.

A température constante, la quantité de martensite formée est indépendante de la manière dont on a créé la déformation et ne dépend que de l'amplitude ε de celle-ci. Nous avons vérifié, par ailleurs, qu'à la suppression de la contrainte, ε et M n'évoluent pas de façon mesurable et que M n'est pas affecté par une déformation élastique.

Cette série d'expériences suggère que la formation de martensite, suivant la formation de la phase hexagonale, est liée d'une manière étroite au balayage de l'échantillon par les dislocations, balayage dont la déformation ε fournit une évaluation quantitative.

(*) Séance du 5 décembre 1962.

(1) D. Mugnier et J. Geneste, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2976.

(2) J. Ménard et L. Weil, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4160.

(3) J. Ménard, *Thèse*, Grenoble, 1961.

(4) D. Mugnier, *Thèse* (sous presse).

(5) C. J. Guntner et R. P. Reed, *The effect of experimental variables including the martensitic transformation on the low temperature mechanical properties of austenitic stainless steels*, N. B. S., Boulder, Colorado.

(6) J. Dedieu, *Thèse*, Paris, 1952.

(Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C. N. R. S., Université de Grenoble et *Société l'Air Liquide.)*

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Variation de la résistivité idéale entre* 3,75 *et* 4,22°K *et détermination de la résistivité résiduelle au zéro absolu d'échantillons d'étain de différentes puretés.* Note (*) de MM. **Robert Reich** et **Vu Quang Kinh**, présentée par M. Georges Chaudron.

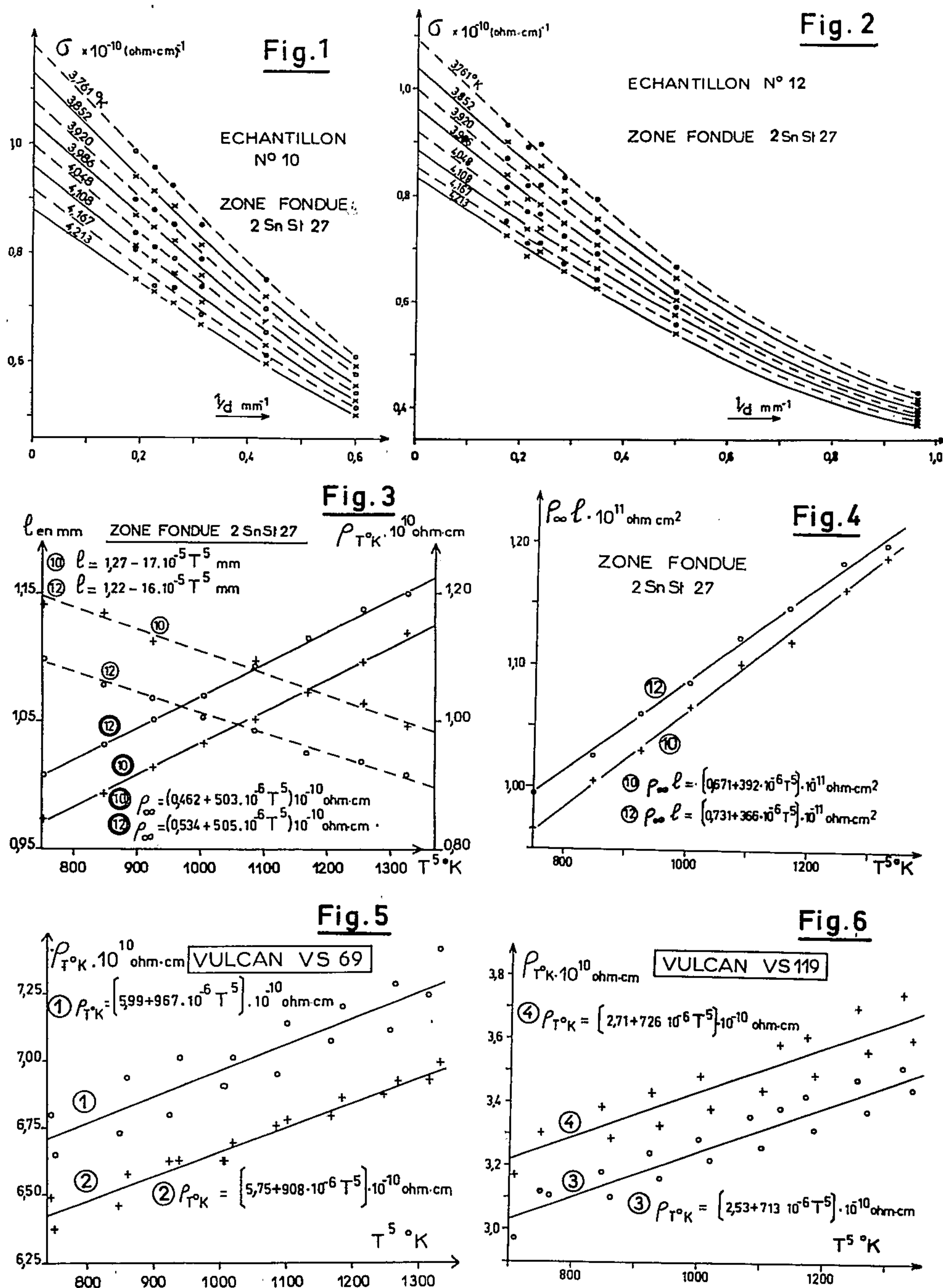
Les auteurs ont montré que la résistivité idéale dans ce domaine de températures suit la loi de Bloch-Gruneisen et que la règle de Matthiessen ne s'appliquait qu'en première approximation, le coefficient de la résistivité idéale ayant la valeur la plus faible dans le cas du métal de zone fondue.

L'apparition à 3,71°K pour l'étain du phénomène de supraconductibilité, alors que sa résistivité n'a pas encore atteint une valeur constante, nous a amenés à étudier entre 3,75 et 4,22°K la loi de variation de la résistivité idéale de ce métal en fonction de la température, afin de déterminer la valeur de sa résistance résiduelle.

Dans cette étude, nous avons mesuré la résistivité d'échantillons polycristallins d'étain de différentes puretés : métal industriel Pass n° 1, métal d'électrolyse Vulcan Extra Pur VS 69 et VS 119 et métal purifié par la méthode de la zone fondue. Les échantillons recristallisés, à gros grains de 50 cm de longueur et de 5,5 mm de diamètre étaient obtenus par tréfilage et présentaient des orientations de texture cristallographique très voisines, ce qui nous a permis de n'avoir pas à tenir compte de l'anisotropie de la résistivité de ce métal.

Dans le cas du métal de zone fondue, la forte influence de l'effet de dimension sur la résistivité [1] nous a amenés à calculer la valeur de la résistivité à l'état massif. Pour ce faire, nous avons mesuré la résistivité des échantillons de ce métal en fonction de leur diamètre, dans le domaine de température considéré. L'amincissement était effectué par voie chimique et les faibles écrouissages susceptibles d'être introduits dans le métal durant ce traitement étaient éliminés par recuit [1]. Nous avons vérifié par mesure de résistivité à 20°C que la texture des échantillons restait la même au cours des recuits successifs. Sur les figures 1 et 2 nous avons tracé les courbes représentant la variation de la conductibilité σ en fonction de l'inverse du diamètre. On voit que les intersections des faisceaux de courbes avec l'axe des ordonnées nous donnent les valeurs de la conductibilité à l'état massif σ_∞. Si nous adoptons la formule de Dingle [2], exprimant la variation de la conductibilité σ d'un échantillon cylindrique en fonction du libre parcours moyen des électrons l et de son diamètre d, dans le cas où $l \gg d$, nous avons pour tangente à la courbe $\sigma = f(l/d)$ pour $l/d = 0$, l'expression $-0{,}75\, \sigma_\infty l$, formule qui nous permet de calculer le libre parcours l et, par suite, le produit $\rho_\infty l$ et le nombre d'électrons libres [1] dans le domaine de températures envisagé. Nous avons porté sur la figure 3 les valeurs de la résistivité à l'état massif ρ_∞ et du libre

parcours l et sur la figure 4 celles du produit $\rho_\infty l$ en fonction de la cinquième puissance de la température. On voit que la variation de ces grandeurs en fonction de T^5 est linéaire. Nous voyons donc que la formule théorique



de Bloch ([3]) qui lie la résistivité linéairement à la cinquième puissance de la température, lorsque celle-ci est beaucoup plus petite que la température θ_D de Debye ($\theta_D = 189°K$ pour l'étain) est vérifiée entre 3,75

et 4,22°K, comme l'avait montré récemment Zernov [4] par l'étude de l'amortissement d'un monocristal sphérique d'étain dans un champ magnétique.

Le fait que le produit $\rho_\infty l$ suive aussi la loi en T^5 s'explique par le fait que le coefficient du terme en T^{10} est négligeable. En supposant valable la loi en T^5 au sein du domaine supraconducteur, nous pouvons calculer la résistivité ρ_∞, le libre parcours l et le produit $\rho_\infty l$ au zéro absolu. Ces valeurs se trouvent portées sur les figures 3 et 4. Quant au nombre d'électrons libres qui est de 0,9 à 4,21°K, il serait de 2,2 au zéro absolu, si l'on suppose valable pour l'étain les lois théoriques établies pour les métaux isotropes. Remarquons que la valeur de la résistivité à 4,22°K de notre échantillon n° 10 montre que nous avons obtenu par 27 passages de zone fondue stabilisée [5] un métal légèrement plus pur que celui de Zernov (166 passages de zone fondue), métal le plus pur signalé dans la littérature. Sur les figures 5 et 6 nous avons porté la variation de la résistivité d'échantillons d'étain Vulcan extra pur en fonction de la température. Nous voyons que ces résistivités vérifient aussi la loi de Bloch, bien que nous n'ayons pas affaire à des résistivités à l'état massif. Il est vrai que le diamètre des échantillons pour ce degré de pureté étant de 15 à 35 fois plus grand que le libre parcours des électrons, l'influence des collisions électrons-parois sur la résistivité était très faible. Dans le cas du métal Pass n° 1, la variation de résistivité idéale ne représentant que 1 % de la résistivité résiduelle qui est de l'ordre de $230 \cdot 10^{-6}\ \Omega/\text{cm}$, la vérification de la loi de Bloch devient peu précise.

Nous pouvons remarquer la forte variation du coefficient K de l'équation $\rho_{T^\circ K} = \rho_{0^\circ K} + KT^5$ qui passe de $50 \cdot 10^{-4}$ pour le métal Pass et $8 \cdot 10^{-4}$ pour le métal d'électrolyse Vulcan, à $5 \cdot 10^{-4}$ pour le métal de zone fondue. Cette variation signifie, soit que le degré de pureté agit sur la composante de la résistivité idéale, c'est-à-dire que la résistance résiduelle considérée n'est pas celle d'un métal « idéal » (exempt d'impuretés et d'imperfections) et que, par conséquent, la règle de Matthiessen [6] n'est valable qu'en première approximation.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) R. Reich et F. Montariol, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1423.
(2) R. B. Dingle, *Proc. Roy. Soc.*, A 201, 1950, p. 545.
(3) F. Bloch, *Z. Physik*, 59, 1930, p. 208.
(4) V. B. Zernov et Yu V. Sharvin, *Soviet Physics J. E. T. P.*, 36 (9), 1959, p. 737.
(5) R. Reich et F. Montariol, *Mém. Scient. Rev. Métal.*, 58, 1961, p. 725.
(6) A. Matthiessen, *Rep. Brit. Ass.*, 32, 1862, p. 144.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLURGIE. — *Étude de la résistance à la corrosion en milieu acide d'un acier de construction.* Note (*) de M. **Orlando Euler de Castro**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours d'une recherche sur les assemblages soudés, on a étudié la résistance à la corrosion d'un acier à 0,22 de carbone, 1,05 de chrome, 0,25 de molybdène, soumis à des traitements thermiques variés. Les différentes microstructures obtenues conduisent à des pertes de poids différentes. On a suivi l'évolution du potentiel de dissolution au cours de l'attaque.

On sait que le cycle thermique provoqué par l'opération du soudage, entraîne, dans le métal de base, des modifications structurales et des variations de composition au voisinage de la soudure. On peut se demander si les modifications structurales peuvent déjà à elles seules avoir une influence sur la résistance à la corrosion des joints soudés.

En espérant que l'examen de cas simples nous permettrait de mieux comprendre ces phénomènes, nous nous sommes proposés de déterminer la relation pouvant exister entre les diverses structures d'un même acier et leur comportement vis-à-vis d'agents corrosifs.

Notre recherche a porté sur un acier au chrome, molybdène dont la composition est la suivante : C, 0,22; Mn, 0,67; Si, 0,91; S, 0,006; P, 0,011; Ni, 0,15; Cr, 1,05; Mo, 0,25, et nous l'avons soumis aux traitements thermiques indiqués dans le tableau I.

TABLEAU I.

	Température d'austénitisation.		Traitements appliqués à partir de chaque température d'austénitisation.	
A.	1300°C (10 mn)	I.	Trempe isotherme à 650°C	(1 h 30/huile)
B.	900 » (30 »)	II.	» » 400 »	»
C.	775 » (30 »)	III.	» à l'eau	–
		IV.	» » + revenu à 200°C	(1 h 30/huile)
		V.	» » + » 400 »	»
		VI.	» » + » 525 »	»
		VII.	» » + » 650 »	»

Les échantillons se présentent sous la forme de barreaux cylindriques ayant un diamètre de 12 mm et une longueur totale de 40 mm. L'épreuve de corrosion porte uniquement sur une surface latérale de 20 mm de hauteur. Après chaque traitement thermique, une rectification soignée permet d'effectuer les essais à partir d'un état de surface défini et reproductible. Les éprouvettes ainsi préparées sont dégraissées et pesées; elles sont ensuite immergées verticalement dans des récipients contenant chacun 1 l d'acide sulfurique de concentration N/10 et placés dans une cuve dont la température est réglée à $24 \pm 0,25$°C. Des essais préliminaires, au cours desquels on mesurait la perte de poids par rapport au temps, ont permis de fixer la durée des expériences à 5 h.

Les courbes de la figure 1 *a* résument l'ensemble des résultats exprimant la perte de poids en fonction de la température d'austénitisation pour chaque traitement effectué (tableau I). C'est la trempe à l'eau qui semble conférer la meilleure résistance à la corrosion; par contre, celle-ci diminue après les revenus à 400 et 525°C (*fig.* 2). Les structures ferrite-perlite obtenues par trempe isotherme à 650°C accusent des pertes de poids croissant avec la température d'austénitisation.

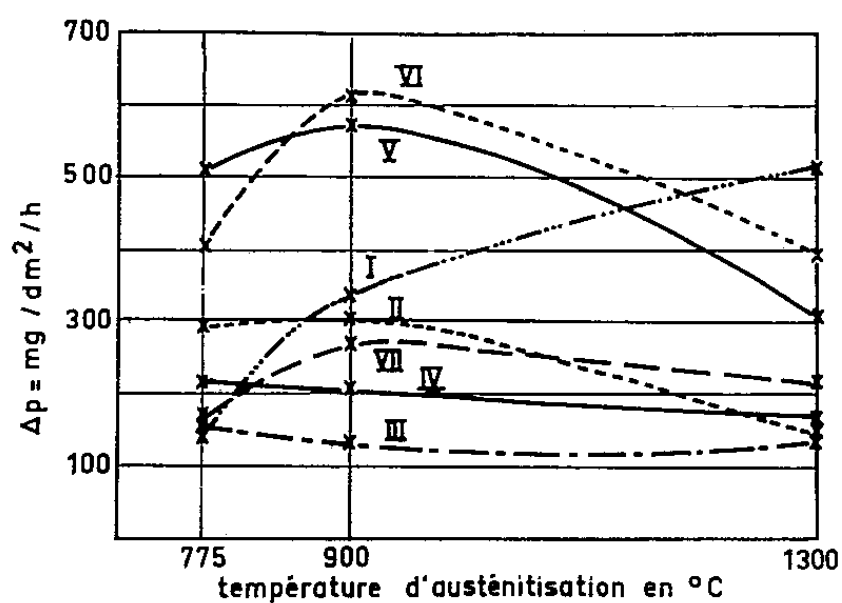


Fig. 1 *a*.

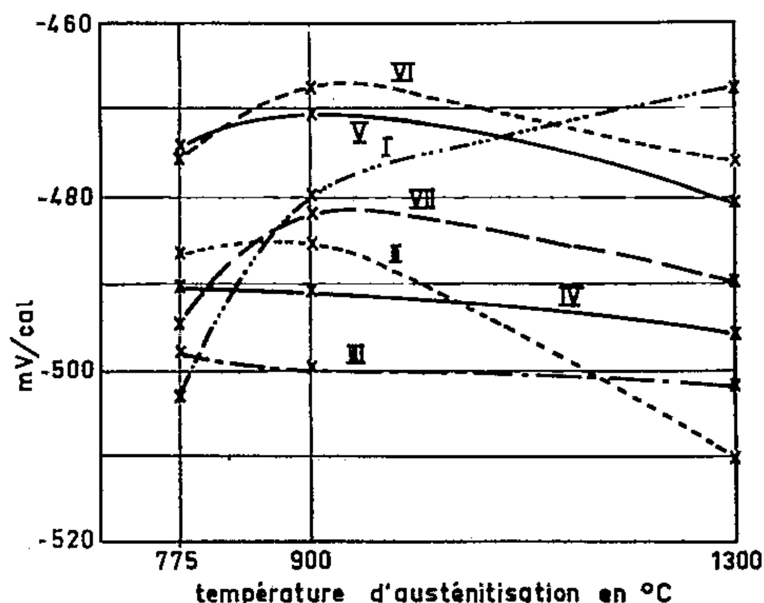


Fig. 1 *b*.

Fig. 1. — Influence de la température d'austénitisation et des traitements thermiques (tableau I) sur : *a*, la perte de poids; *b*, la différence de potentiel.

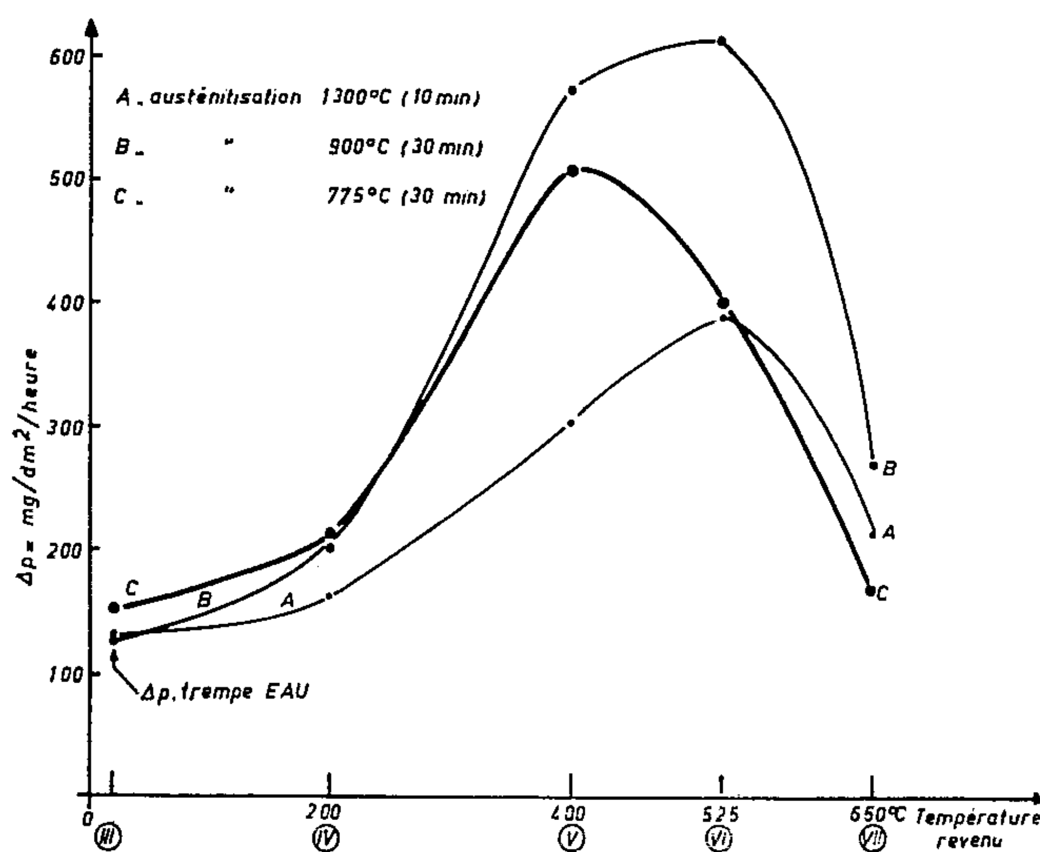


Fig. 2. — Influence du revenu sur la perte de poids.

Les mesures de potentiel sont effectuées en circuit ouvert à l'aide d'un millivoltmètre électronique et par rapport à une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium. Dès l'immersion, et pendant 30 mn environ, le potentiel décroît. Ensuite, en même temps qu'on observe la formation d'une couche noire sur l'échantillon, le potentiel augmente et,

après les 5 h d'essais, il est d'autant plus élevé que les éprouvettes sont plus corrodées.

La valeur de ce potentiel (après 5 h), en fonction de la température d'austénitisation, (*fig.* 1 *b*), nous donne des courbes comparables à celles de la figure 1 *a*.

En conclusion, pour les structures obtenues par trempe isotherme, la résistance à la corrosion semble en relation avec l'homogénéité de la structure. Ainsi, après une austénitisation de 10 mn à 1300°C, la bainite obtenue par trempe isotherme de 1 h 30 mn à 400°C, (*fig.* 3 *a*), et caractérisée par

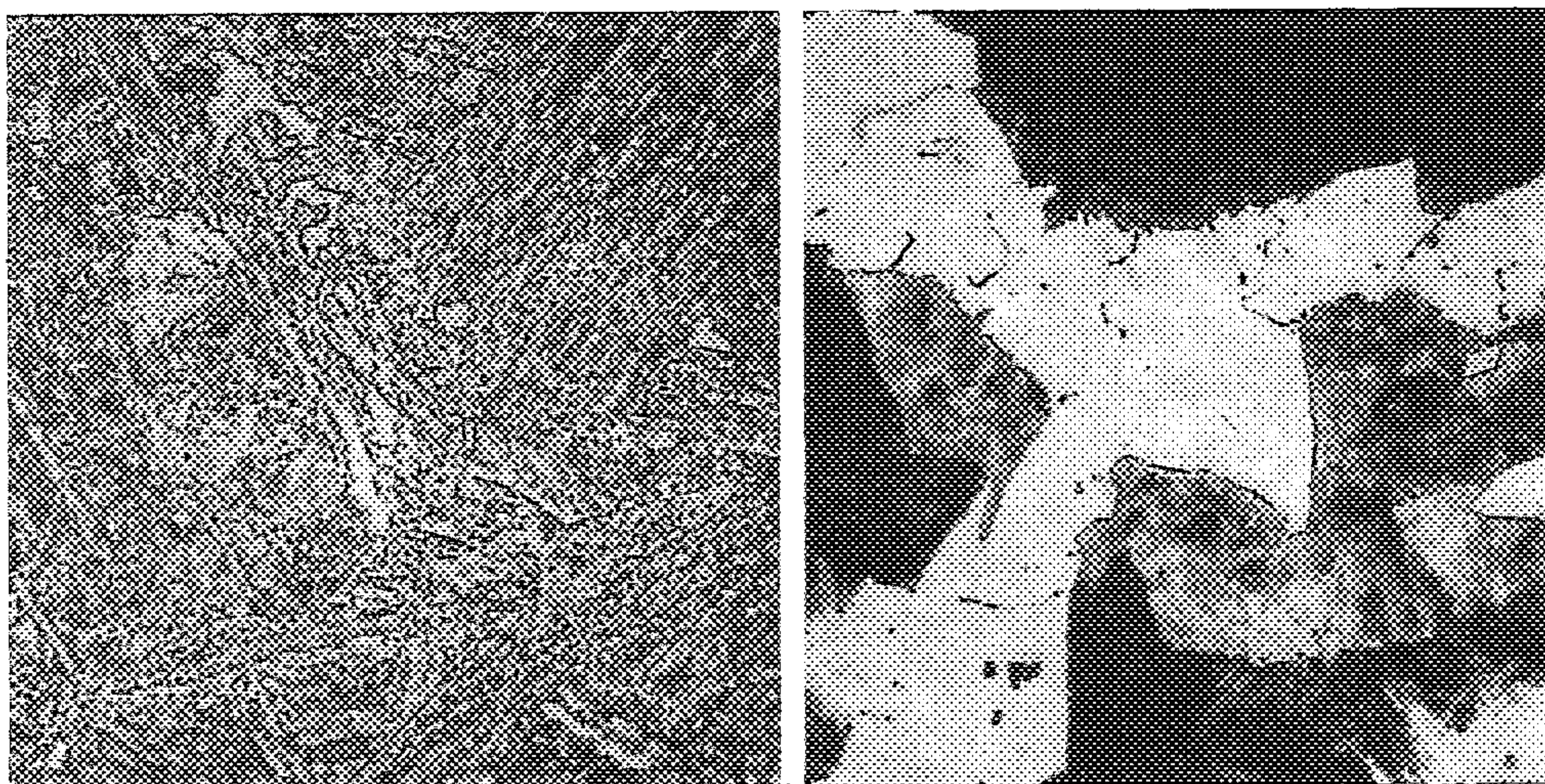


Fig. 3 *a*. Fig. 3 *b*.

a. Austénitisation à 1300°C, trempe isotherme à 400°C.
b. Austénitisation à 1300°C, trempe isotherme à 650°C.

une dispersion de fins carbures dans la ferrite, présente une meilleure résistance que la structure à gros grains de ferrite et de perlite, (*fig.* 3 *b*), obtenue par trempe isotherme de 1 h 30 mn à 650°C.

En ce qui concerne les structures provoquées par trempe et par trempe et revenu, on observe que la corrosion est plus prononcée pour les revenus effectués dans un domaine de température compris entre 400 et 525°C. La résistance la meilleure est obtenue pour les échantillons bruts de trempe ainsi que pour les échantillons trempés et revenus à 200 et 650°C.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie française, Saint-Germain-en-Laye.*)

TRAITEMENTS THERMIQUES. — *Sur le classement des lois de refroidissement obtenues par immersion de pièces métalliques dans les liquides de trempe.* Note (*) de M. **Roland Bigot**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'ensemble du processus de refroidissement par trempe peut se décomposer en plusieurs régimes élémentaires. Selon l'existence ou même l'importance de l'un ou l'autre de ces régimes, les courbes de variations de la vitesse de refroidissement en fonction de la température ou du temps prennent des formes typiques pour lesquelles nous proposons une nomenclature.

1. L'écoulement de chaleur qui se produit lorsqu'on refroidit une pièce métallique par immersion dans un liquide de trempe engendre des phénomènes de natures très diverses : la caléfaction et la décomposition thermique de l'agent de trempe, l'ébullition, la convection donnent naissance aux différents régimes de refroidissement; l'altération de la surface métallique par réaction chimique, par formation de dépôts, son dégazage peuvent également intervenir.

Le régime transitoire de haute température correspond aux phénomènes encore mal définis qui apparaissent dès l'immersion de l'échantillon. Le refroidissement s'accélère.

Le régime de caléfaction s'établit quand la température du métal est supérieure au point d'ébullition du liquide et lorsque la densité de flux de chaleur est assez intense [1]. Le refroidissement, généralement lent, s'effectue à travers la gaine gazeuse qui entoure l'échantillon puis, simultanément, par convection naturelle dans le bain et départ de grosses bulles de gaz issues de la couche de caléfaction. L'interface gaz-liquide est le siège d'un équilibre dynamique au cours duquel des molécules de liquide passent à l'état vapeur et inversement. On peut agir sur la durée du régime de caléfaction de plusieurs manières et notamment en modifiant l'équilibre précédent. Lorsque le liquide se décompose en produits gazeux à l'ébullition, ou lorsque des gaz dissous se dégagent, il y a un apport irréversible de molécules gazeuses dans la couche de caléfaction entraînant un accroissement de son épaisseur et de sa durée. On obtient un effet analogue en trempant dans un liquide dont la température est voisine de son point d'ébullition, ce qui réduit la dispersion de chaleur par convection [2]. La précipitation de cristaux de sels exerce, au contraire, un effet mécanique de destruction prématurée de la couche de caléfaction.

Le régime d'ébullition prend naissance quand la densité de flux de chaleur provenant de l'échantillon n'est pas suffisante pour créer et entretenir un film de vapeur continu. Le liquide se vaporise directement sur le solide et le transfert de chaleur, très intense, s'opère en particulier par l'intermédiaire d'une multitude de petites bulles de vapeur qui s'écartent violemment.

Le régime de convection naturelle pure a lieu lorsque la surface des pièces trempées est à une température inférieure à la température d'ébullition du liquide. Il peut, dans certains cas, faire place à un régime de conduction. Le transfert de chaleur est extrêmement lent.

2. L'allure des lois de refroidissement dépend essentiellement de l'existence ou de l'importance relative de chacun de ces régimes. Nous proposons de classer les formes des courbes représentant les variations de la vitesse de refroidissement soit en fonction de la température soit en fonction du temps, en trois types que nous désignons au moyen des symboles M, I et P (*fig.* 1).

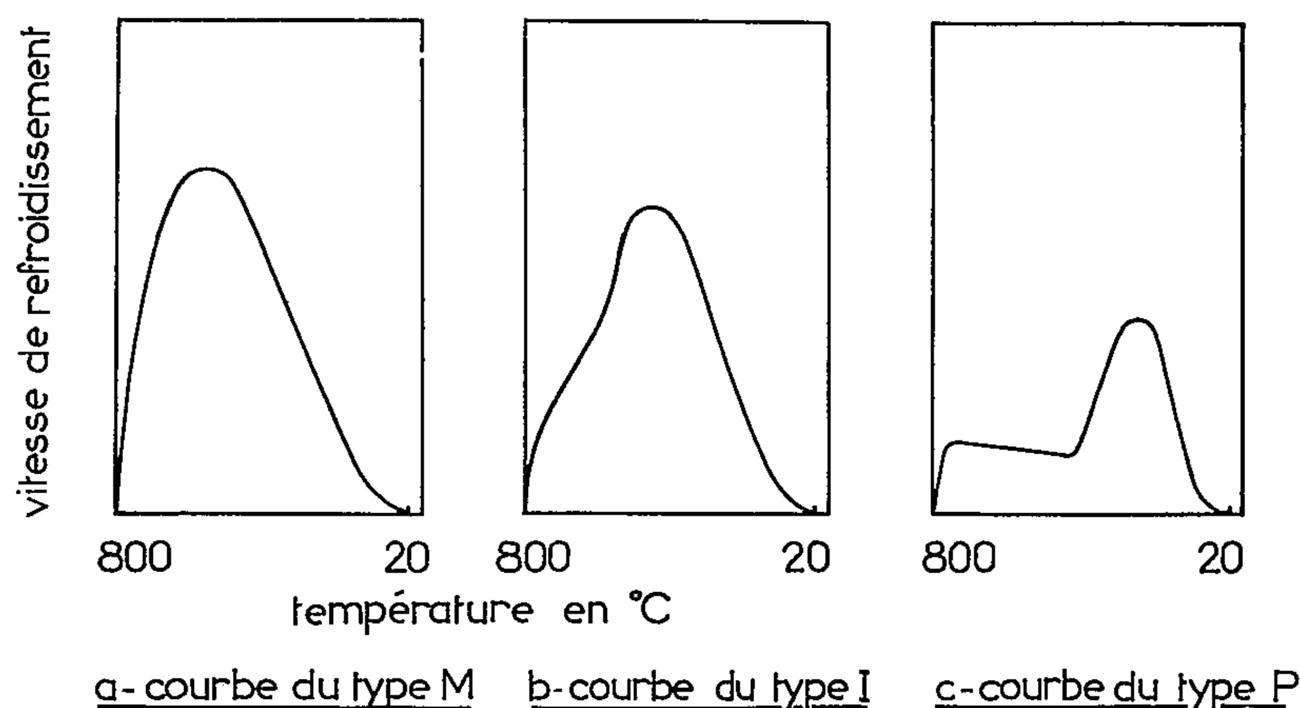


Fig. 1. — Classement des formes des courbes température-vitesse de refroidissement.

Les courbes du type M possèdent un seul maximum. On les obtient dans tous les cas où il ne se produit pas de couche de caléfaction ou lorsque celle-ci a une influence négligeable soit par suite de sa trop brève durée soit à cause d'un « effet écran » trop important [1]. Le refroidissement par convection naturelle pure et le refroidissement par ébullition suivie de convection engendrent effectivement des courbes de ce type.

Les courbes de type P possèdent un palier situé du côté des hautes températures et un maximum. Le palier traduit l'existence d'un régime de caléfaction, le maximum celle d'un régime d'ébullition.

Les courbes de type I sont intermédiaires entre les courbes de type M et de type P. Le régime de caléfaction a une durée tout juste suffisante pour introduire un point d'inflexion sur la branche du maximum située du côté des hautes températures. C'est le régime d'ébullition qui prédomine. L'apparition de ces courbes dans une série de courbes de vitesses obtenues par trempe depuis des températures de plus en plus hautes annonce les courbes de type P. La vitesse maximale atteint alors sa valeur la plus élevée (*fig.* 2). Les courbes de type I correspondent au pouvoir de

refroidissement le plus grand que permet de réaliser le liquide pris dans des conditions données ([3]).

Lorsqu'il existe un régime d'ébullition, le passage de celui-ci au régime de convection se manifeste par un changement de pente plus ou moins visible sur la branche du maximum située du côté des basses températures ([1]). Ce phénomène est particulièrement net dans le cas des huiles (*fig.* 3) qui ont un point d'ébullition élevé. Si la transition se produit à une température supérieure au point M_S d'un acier, elle a pour effet d'atténuer les gradients de températures dans les pièces avant que débute la transformation martensitique.

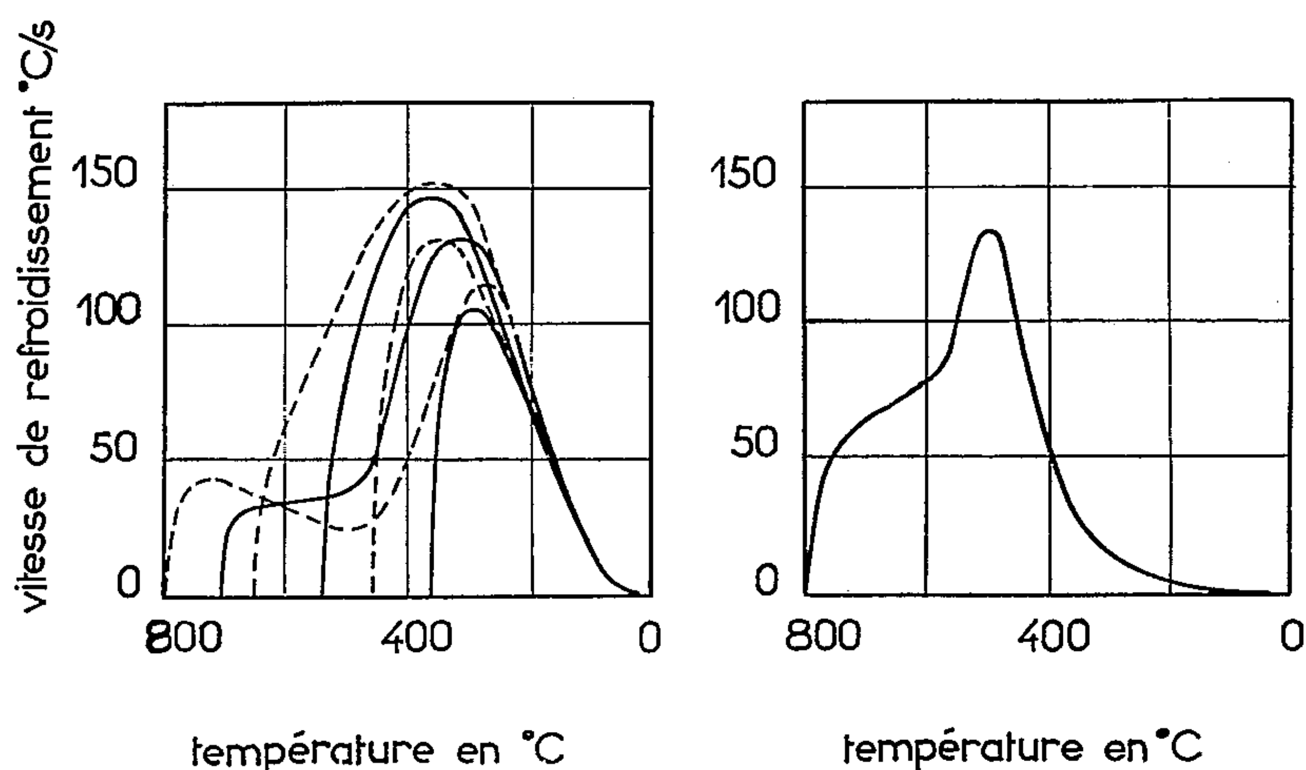


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Courbes température-vitesse de refroidissement obtenues par trempe d'un échantillon cylindrique de nickel (diamètre : 8 mm; hauteur : 10 mm) dans du pétrole à 20°C, depuis des températures initiales différentes.

Fig. 3. — Courbe température-vitesse de refroidissement obtenue par trempe d'un même échantillon depuis 800°C dans l'huile de paraffine à 20°C.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

([1]) R. Bigot et R. Faivre, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3128.
([2]) R. Bigot et R. Faivre, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1639.
([3]) R. Bigot, *Thèses*, Nancy, 1962.

(*Laboratoire de Physique de l'État Métallique, Faculté des Sciences et E.N.S.M.I.M., Nancy.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur un polychlorure de vinyle cristallin obtenu par polymérisation anionique.* Note (*) de MM. **Alain Guyot** et **Pham-Quang-Tho**, transmise par M. Marcel Prettre.

Un polychlorure de vinyle partiellement insoluble à froid et cristallin est obtenu par polymérisation anionique catalysée par le chlorure de tertiobutyle-magnésium en milieu tétrahydrofuranique.

Des polychlorures de vinyle (PVC) cristallins, obtenus par voie radicalaire, ont été récemment décrits [(1), (2)]. Parmi les catalyseurs ioniques, seuls les composés organomagnésiens ont permis la synthèse du PVC [(3), (4)], mais la cristallinité des polymères ainsi obtenus n'a fait l'objet, à notre connaissance, que d'une seule publication (5).

Nous avons préparé un PVC très cristallin en utilisant le chlorure de tertiobutyle-magnésium comme catalyseur; ce dernier est obtenu directement en solution dans le tétrahydrofurane (THF); la solution est filtrée sous atmosphère inerte et dosée selon la méthode de Gilmann. Le milieu réactionnel de polymérisation comprend le solvant (THF), le monomère,

Tableau I

Fraction	I	II	III
C %	39,54	40,75	42,40
$n_{carbone}$	>50	26	14
H %	5,12	5,20	5,65
$n_{hydrogène}$	>50	30	14
Cl %	–	54,3	–
n_{chlore}	–	29	–

Analyse chimique centésimale et degré de polymérisation des trois fractions du polymère.

et la solution catalytique. La réaction est effectuée dans un réacteur en verre maintenu à 37°C; elle est arrêtée au bout de 20 h par introduction d'acide chlorhydrique. Le polymère formé (18 %) est précipité par un mélange méthanol-eau, puis séparé en trois parties. La fraction I (5 %) est insoluble à froid, mais se dissout dans la cyclohexanone à 90°C.

La fraction II (91 %), soluble à froid, est précipitée par le méthanol. La fraction III (4 %), soluble dans un mélange THF-méthanol, est précipitée par l'eau.

Le spectre infrarouge de la fraction III comporte des bandes à 1 375 et 1 475 cm^{-1}, attribuées à des groupes méthyle, qui montrent que le radical tertiobutyle est inclus dans le polymère; il présente aussi un épaulement à 920 cm^{-1}, caractéristique d'une double liaison vinylique. Dans le spectre de la fraction II, les bandes à 1 375 et 1 475 cm^{-1} sont plus faibles, tandis que l'épaulement à 920 cm^{-1} disparaît.

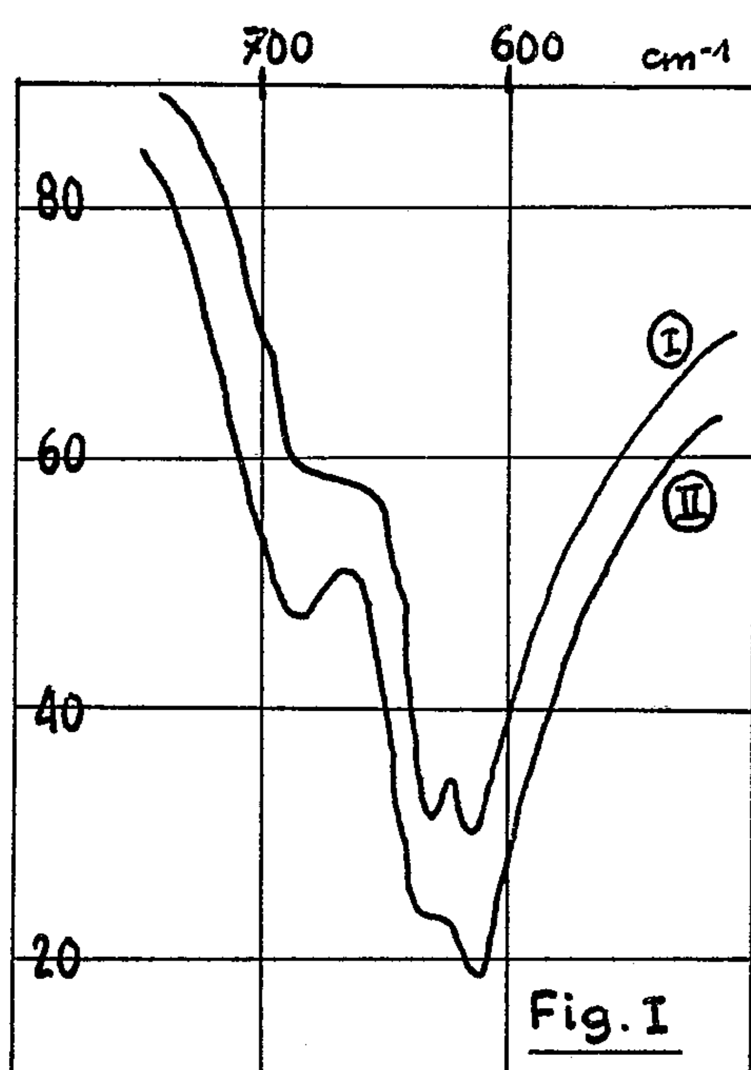


Fig. 1. — Spectres infrarouges des fractions I et II (région 600-700 cm^{-1}).

Le spectre d'un polymère, soluble dans le méthanol et préparé par action directe du magnésium sur le chlorure de vinyle en milieu THF, ne présente pas les bandes à 1 375 et 1 475 cm^{-1}, mais comporte une bande plus nette à 920 cm^{-1}.

Nous en déduisons que le premier polymère possède la structure $(CH_3)_3—C—(CHCl—CH_2)_n—CH=CH_2$, tandis que le second est représenté par la formule : $CH_2=CH—(CHCl—CH_2)_n—CH=CH_2$.

L'analyse chimique centésimale des trois fractions, dont les résultats sont consignés dans le tableau I, confirme la structure proposée et permet la détermination de la valeur du degré de polymérisation *n*, lorsqu'il est petit. Des mesures viscosimétriques confirment qu'il s'agit de produits peu polymérisés.

La spectrographie infrarouge dans la région 600-700 cm^{-1} a été utilisée pour caractériser la stéréorégularité du PVC [(1), (2)]; celui-ci est d'autant plus syndiotactique que le rapport des densités optiques des bandes situées

à 635 et 692 cm^{-1} est plus grand. Les spectres des fractions I et II, représentés dans la figure 1, permettent d'obtenir, pour ce rapport, les valeurs respectives de 2,5 et 1,6. Il en résulte que la fraction I, la plus polymérisée, a une stéréorégularité comparable à celle des polymères radicalaires préparés à — 70°C [1].

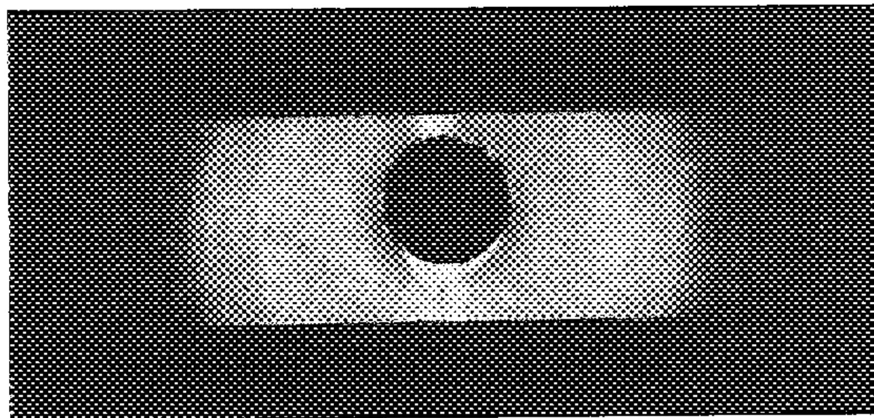


Fig. 2. — Diagramme de diffraction X de la fraction I.

Le diagramme de diffraction des rayons X de cette fraction [6], obtenu sur le produit en poudre (méthode Debye-Scherrer), est reproduit sur la figure 2. Les valeurs des distances de Bragg sont respectivement : 5,18, 4,73, 4,04, 3,67, 2,91, 2,54, 2,28 et 2,09 Å. Elles correspondent aux valeurs indiquées par Fordham et coll. [1], à l'exception de la raie à 4,04 Å, qui est nouvelle. Dans le diagramme de la fraction II, seules les quatre premières raies sont visibles; nous pensons que la faible taille des molécules correspondantes limite le développement des cristallites.

Nous poursuivons nos recherches dans le double but d'augmenter la stéréorégularité de ces polymères, et de déterminer le mécanisme de cette catalyse.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) J. W. L. FORDHAM, P. H. BURLEIGH et C. L. STURM, *J. Polymer. Sc.*, 41, 1959, p. 73.
(2) J. ROSEN, P. H. BURLEIGH et J. F. GILLEPSIE, *Ibid.*, 54, 1961, p. 31.
(3) British Patent n° 847.676, 1960.
(4) Brevet belge n° 555.786, 1957.
(5) YOSCHIDA, *Science and Ind.* (Japan), 57, 1953, p. 80.
(6) MM. Weigel et Mathieu ont dirigé les mesures de diffraction des rayons X et de spectrographie infrarouge.

(*C. N. R. S., Institut de Recherches sur la Catalyse, Lyon, Villeurbanne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les complexes molybdiques du cérium III et du cérium IV.* Note (*) de MM. ANDRÉ BARBIER et LÉON MALAPRADE, présentée par M. Paul Pascal.

Les complexes que donnent les molybdates avec le cérium III et le cérium IV ont une position particulière dans la chimie des hétéropolymolybdates : Rosenheim et Schwer [1] considèrent le molybdatocérate III d'ammonium $Mo_7O_{24}Ce(NH_4)_3 . 12 H_2O$, comme un paramolybdate double de cérium III et d'ammonium, dont il a en effet la composition. Cependant, le sel cristallisé et ses solutions aqueuses sont bruns, alors que les anions molybdiques et les cathions céreux sont incolores.

Le molybdatocérate IV d'ammonium a pour composition : $Ce(Mo_2O_7)_6(NH_4)_8 . 8 H_2O$. Baker [2] a montré que la courbe de neutralisation de l'acide correspondant indique bien huit H acides, et que le complexe est stable jusqu'à pH 10. On sait que la décomposition des autres complexes molybdiques à douze atomes de molybdènes commence vers pH 4 et est complète à pH 8 [3]. Leur acidité, de plus, milite en faveur du groupement des atomes de molybdène en radicaux Mo_3O_{10} et non Mo_2O_7.

Nous avons, par la méthode de Baker (emploi d'un échangeur d'ions) préparé une solution aqueuse d'acide molybdatocérique IV et confirmé toutes les conclusions de l'auteur. Nous avons en outre étudié la réduction à froid, vers pH 0 à 1, de cette solution, et constaté les faits suivants :

Le cérium est fortement complexé, mais sous une forme métastable, car à ces valeurs du pH on ne peut former le complexe par action directe de Ce IV sur Mo VI, ni par oxydation de Ce III en présence de Mo VI.

Le complexe n'est pas réduit par Fe II (qui agit de suite sur Ce IV libre); il l'est par le chlorure stanneux ou le chlorure titaneux. La réduction par le chlorure stanneux absorbe 1 F suivant $Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$. La réduction par le chlorure titaneux comporte d'abord la même réaction, puis Mo^{6+} est ensuite réduit en Mo^{5+}. Quand on ne réalise que le premier stade de réduction, le produit obtenu est un complexe de Ce III et de Mo VI : La solution obtenue est brune, et elle est réoxydable par le permanganate ou les sels cériques eux-mêmes avec régénération du molybdatocérate IV, ce qui ne pourrait être obtenu, nous l'avons signalé, si les ions céreux et molybdiques étaient indépendants. La réduction a donc lieu sans disjonction (tout au moins totale) des constituants du complexe primitif. La coloration brune obtenue appartient donc à un

complexe molybdatocérique III, mais qui est différent de celui de Barbieri signalé plus haut, qui est détruit immédiatement par acidification.

Pour ce dernier, à la lumière de ce qui précède, la coloration brune semble bien être l'indice d'une liaison complexe entre le molybdène et le cérium III.

(*) Séance du 5 décembre 1962.

(1) Barbieri, *Atti. Accad. Lincei*, 17, 1908, p. 540.
(2) Baker et all., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2493.
(3) Pascal, *Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, 12, 1954, p. 681.

(*Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences de Nancy.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *La réduction de l'anhydride vanadique par l'hydrure de lithium.* Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller** et **André Lesaicherre**, présentée par M. Paul Pascal.

La réduction de l'oxyde V_2O_5 par l'hydrure LiH a été étudiée en fonction de la température, de la durée de chauffe et du rapport LiH/V_2O_5. Parmi les phases mises en évidence figurent deux « bronzes » de formule $V_2O_5Li_x$, respectivement monoclinique ($0{,}21 \leqq x < 0{,}62$) et orthorhombique ($0{,}62 < x \leqq 1$), dans lesquels le vanadium figure simultanément sous formes d'ions V^{5+} et V^{4+}. Lorsque l'excès d'hydrure LiH est suffisant, la réduction mène au vanadium métallique et à l'oxyde Li_2O.

Fréquemment utilisé en milieu organique, l'hydrure de lithium n'a servi qu'exceptionnellement de réducteur par voie sèche, bien que sa température de dissociation relativement élevée laissait prévoir des possibilités d'utilisation dans un vaste domaine thermique. P. Hagenmuller et L. Debray [1], étudiant la réduction des alumines α et γ par LiH, signalent la formation, avec un excès d'hydrure, du métaaluminate $LiAlO_2$ et d'une solution solide d'aluminium dans le lithium.

La réduction de l'anhydride vanadique par LiH débute vers 400°C. La nature des phases obtenues et leur importance relative dépendent de la température, de la durée de chauffe et du rapport moléculaire LiH/V_2O_5. L'étude a été effectuée simultanément par diffraction X et par analyse chimique : le vanadium est dosé par oxydoréduction par les ions Fe^{2+} en présence du diphénylaminesulfonate de baryum, le lithium par spectrophotométrie de flammes.

Pour un rapport $LiH/V_2O_5 < 4$, à température supérieure à 550°C, l'hydrogène libéré réduit tous les composés du vanadium de valence supérieure à 3 au stade trivalent; l'eau formée entraîne une hydrolyse partielle. Pour pallier cet inconvénient, dans les conditions précitées, l'hydrogène est éliminé au fur et à mesure de sa formation.

Tableau I.

$\frac{LiH}{V_2O_5} = x$.	V_2O_5.	$V_2O_5Li_x$. α.	$V_2O_5Li_x$. β.	$LiVO_3$.	Li_3VO_4.	V_2O_3.	$LiVO_2$.	Li_2O.	V.	LiH.
$< 0{,}21$	m	m	–	–	–	–	–	–	–	–
$0{,}21 < x < 0{,}62$	–	F	–	–	–	–	–	–	–	–
$0{,}62 < x < 1$	–	–	F	–	–	–	–	–	–	–
$1 < x < 2$	–	–	m	f	f	f+	–	–	–	–
2	–	–	tf	tf	m	m	–	–	–	–
3	–	–	–	–	f	f	f+	–	–	–
4	–	–	–	–	tf	tf	F	tf	–	–
5	–	–	–	–	–	–	TF	f	–	–
6	–	–	–	–	–	–	F	m	f	–
8	–	–	–	–	–	–	f	F	m	–
10	–	–	–	–	–	–	tf	F	F	–
12	–	–	–	–	–	–	–	TF	TF	tf

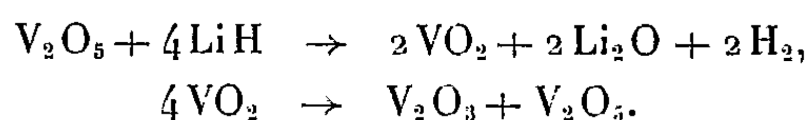
A titre d'exemple, le tableau I donne les phases mises en évidence après réaction complète à 600°C

Une étude minutieuse des résultats obtenus, jointe à celle de l'action de Li_2O sur VO_2 et de la réduction par LiH de V_2O_3, du vanadite et des vanadates formés, permet de proposer un mécanisme de réaction :

1° Pour un rapport $LiH/V_2O_5 \leqq 1$, nous obtenons un bronze de formule $V_2O_5Li_x$, dans lequel le vanadium figure simultanément à l'état pentavalent et tétravalent.

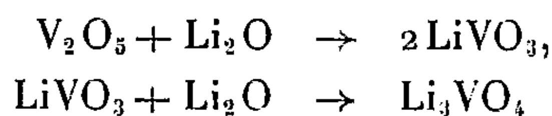
Pour $0{,}62 < LiH/V_2O_5 \leqq 1$, le bronze obtenu est une phase inédite de symétrie orthorhombique; les règles d'extinction des rétigrammes indiquent que le groupe de symétrie est soit D_{2h}^{16}, P *nma*, soit C_{2v}^{9}, P *na* 2_1. Pour $0{,}21 \leqq LiH/V_2O_5 < 0{,}62$, le bronze est monoclinique, de structure voisine d'un composé $V_2O_5Na_{0,33}$ étudié par Wadsley (²). Pour $LiH/V_2O_5 < 0{,}21$ le bronze-limite $V_2O_5Li_{0,21}$ coexiste avec V_2O_5.

2° Lorsque le rapport LiH/V_2O_5 est compris entre 1 et 4, V_2O_5 est réduit en oxyde VO_2 qui se dismute au fur et à mesure de sa formation en V_2O_3 et V_2O_5 :



$$V_2O_5 + 4LiH \rightarrow 2VO_2 + 2Li_2O + 2H_2,$$
$$4VO_2 \rightarrow V_2O_3 + V_2O_5.$$

3° L'oxyde Li_2O formé réagit sur V_2O_5 pour donner tour à tour le métavanadate $LiVO_3$ et l'orthovanadate Li_3VO_4 :



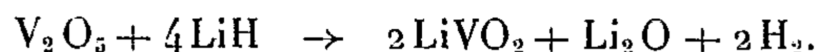
$$V_2O_5 + Li_2O \rightarrow 2LiVO_3,$$
$$LiVO_3 + Li_2O \rightarrow Li_3VO_4$$

Pour $LiH/V_2O_5 > 2$, c'est-à-dire lorsque Li_2O formé est suffisamment abondant, il réagit également avec V_2O_3 en donnant naissance au vanadite $LiVO_2$:



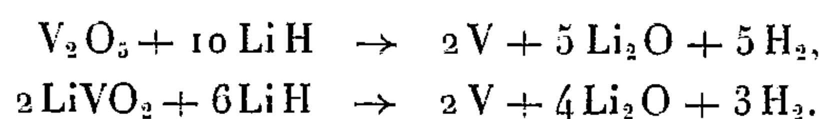
$$V_2O_3 + Li_2O \rightarrow 2LiVO_2.$$

4° Pour $LiH/V_2O_5 > 4$, V_2O_5 est réduit au stade trivalent avec formation de vanadite :



$$V_2O_5 + 4LiH \rightarrow 2LiVO_2 + Li_2O + 2H_2.$$

5° Pour $LiH/V_2O_5 > 6$, le vanadium métallique qui apparaît se forme soit directement à partir de V_2O_5, soit à partir de $LiVO_2$. Il est d'autant plus abondant que le rapport LiH/V_2O_5 est plus élevé; pour $LiH/V_2O_5 > 10$, la réduction en vanadium est totale à partir de 550°C :



$$V_2O_5 + 10LiH \rightarrow 2V + 5Li_2O + 5H_2,$$
$$2LiVO_2 + 6LiH \rightarrow 2V + 4Li_2O + 3H_2.$$

Le vanadium extrait du produit de réaction par action de l'acide chlorhydrique à 25 % titre plus de 99 %; il peut être fritté par chauffage à 1400°C sous pression de 10^{-5} mm de mercure.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(¹) P. HAGENMULLER et L. DEBRAY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3847.

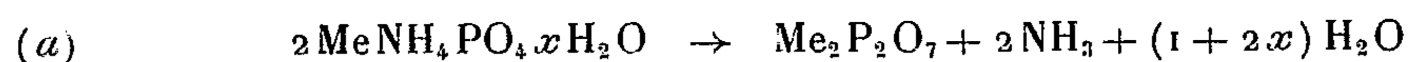
(²) A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 695.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Service de Chimie minérale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les phosphates ammoniacométalliques.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Étienne**, Mlle **Armelle de Sallier Dupin** et M. **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

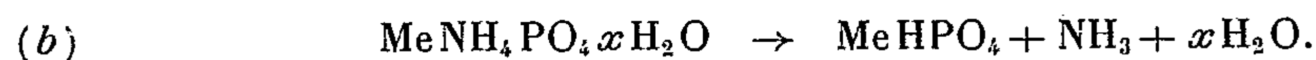
Étude du processus de décomposition des phosphates $Me_{II}NH_4PO_4xH_2O$ qui ne comporte pas le stade $Me_{II}HPO_4$; formation intermédiaire de phosphates plus condensés que le diphosphate $(Me_{II})_2P_2O_7$ final; existence d'une phase amorphe dans un large domaine de température.

Les phosphates ammoniacométalliques $MeNH_4PO_4$ hydratés ou non (Me = Mg, Be, Zn, Mn, Ni, Co, ...) ont été étudiés principalement en vue de doser le métal par pesée du diphosphate $Me_2P_2O_7$ résultant de leur calcination :



$$(a) \qquad 2MeNH_4PO_4xH_2O \rightarrow Me_2P_2O_7 + 2NH_3 + (1+2x)H_2O$$

aussi les conditions de leur précipitation ont-elles été précisées avec soin. Par contre l'étude de leur décomposition n'a été faite que dans quelques cas, les auteurs ([1] à [4]) espérant obtenir, dans un stade intermédiaire, certains phosphates $MeHPO_4$ non isolés ou mal connus :



$$(b) \qquad MeNH_4PO_4xH_2O \rightarrow MeHPO_4 + NH_3 + xH_2O.$$

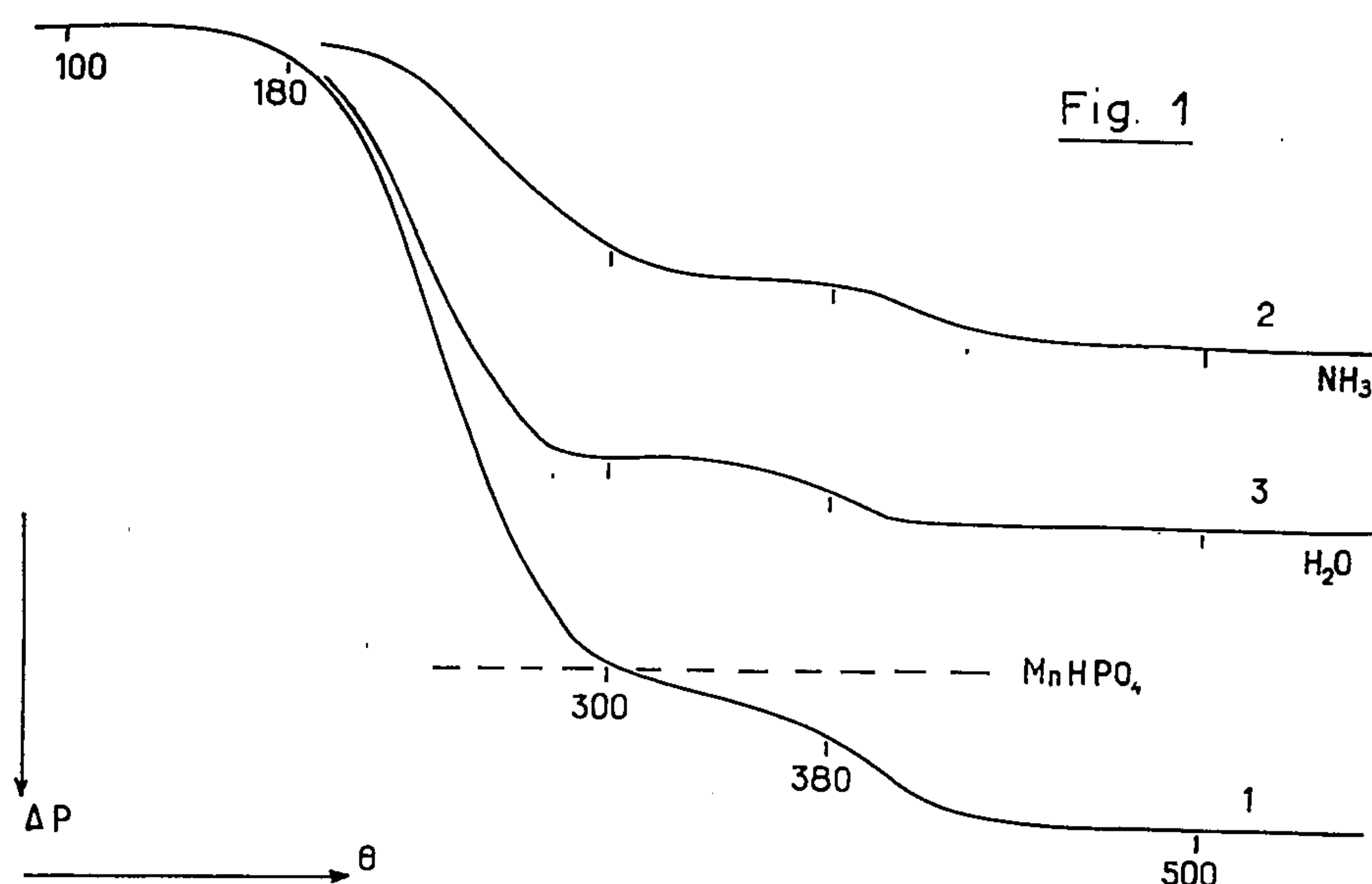
Dans une Note précédente [5] relative à $BeHN_4PO_4$ 0,5 H_2O deux d'entre nous ont montré qu'on ne pouvait de cette manière préparer $BeHPO_4$; il se forme bien un produit intermédiaire, mais il contient sensiblement la moitié de l'ammoniac du phosphate initial.

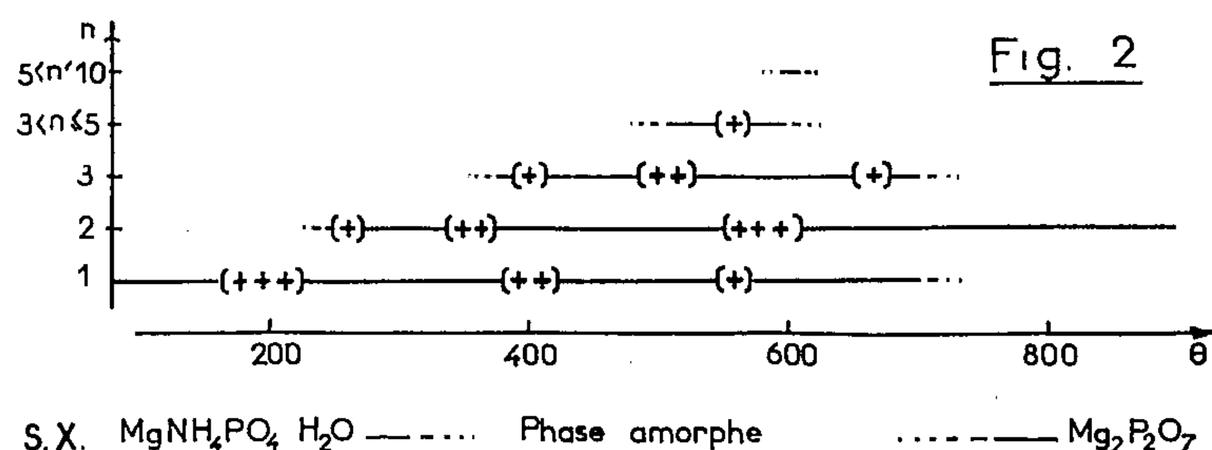
Cette étude a été poursuivie et étendue aux phosphates de magnésium et de manganèse. Nous avons utilisé un dispositif simple permettant lors des chauffages à la thermobalance de Chévenard, d'entraîner les gaz provenant de la décomposition des produits sans perturber l'enregistrement de la perte de poids $\Delta P = P_{H_2O} + P_{NH_3}$; ainsi l'ammoniac est recueilli dans l'eau et titré par H_2SO_4 N/20 au fur et à mesure de son dégagement. Nous pouvons connaître à chaque température, par différence, la perte totale d'eau P_{H_2O} et construire la courbe correspondante.

D'autres expériences ont été faites dans des conditions déjà décrites : chauffage dans un four horizontal et entraînement des gaz dégagés par un courant d'azote; interrompues à diverses températures, elles permettent, par pesée du produit trempé et dosage de l'ammoniac dégagé, de vérifier un certain nombre de points des courbes précédentes; de plus, la nature des composés formés peut être précisée grâce à leurs diagrammes X et à leurs chromatogrammes, sauf dans le cas du phosphate de béryllium.

En effet, pour $BeNH_4PO_4$ 0,5 H_2O, le béryllium gêne la migration des anions et n'a pu être complexé dans des conditions convenables de pH, l'attaque par des réactifs tels que l'E.D.T.A. ayant échoué.

La pyrolyse de $MnNH_4PO_4H_2O$ est plus simple que celle du sel de béryllium; la courbe 1 (*fig.* 1) ne met en évidence aucune étape intermédiaire; la décomposition (vitesse de chauffe : 150°/h, poids de la prise : 400 mg) subit seulement un ralentissement entre 300 et 380°. Le dégagement d'ammoniac (courbe 2) est rapide de 170 à 300°, température à laquelle 73,4 % de l'ammoniac total sont recueillis; il ralentit de 300 à 390° (82 %), puis reprend jusqu'à 485°. L'eau (courbe 3) est éliminée en grande partie (86 %) avant 285°; ensuite la perte est lente jusqu'à 330° (90 %) et se termine à 405°.





L'examen des diagrammes X des produits trempés au cours des chauffages révèle l'existence d'une phase amorphe dont le domaine s'étend de 250 à 370°. Les chromatogrammes indiquent que des traces de monophosphate subsistent encore à 580° tandis que le diphosphate apparaît dès 225°; de plus, du triphosphate est présent de 300 à 580°, l'intensité de la tache correspondante étant maximale pour un produit trempé à 420°.

Une décomposition suivant une équation du type (*b*) ne peut donc être envisagée.

Le phosphate $MgNH_4PO_4H_2O$ (obtenu par chauffage de l'hexahydrate à 110° dans un courant d'ammoniac sec) perd environ 77 % de l'ammoniac avant 305°; le reliquat est éliminé lentement de 305 à 560°. Le dégagement d'eau est rapide jusqu'à 280° (89 %), puis très faible dans l'intervalle 280-330° et ne reprend ensuite que lentement.

D'après les diagrammes X, une phase amorphe existe dans un vaste domaine de température 225-650° et, d'après les chromatogrammes, le diphosphate apparaît dès 225°, cependant que le mono- et le triphosphate sont encore présents à 700° et que de faibles quantités de phosphates plus condensés sont décelés dans la phase amorphe. Une représentation schématique de ces observations est donnée sur la figure 2; le nombre de croix traduit une appréciation qualitative de l'intensité des taches pour chaque valeur du degré *n* de condensation.

Une évolution parallèle à celle décrite ci-dessus a été mise en évidence au cours de chauffages isothermes.

Nos résultats peuvent se résumer ainsi :

1° La décomposition correspond à un départ simultané d'eau et d'ammoniac qui se produit dès 50° pour le sel de magnésium, au-delà de 100° pour le sel de manganèse. L'eau est éliminée sans qu'on puisse distinguer entre l'eau de cristallisation et l'eau de constitution. L'ammoniac se dégage en deux temps nettement séparés pour les phosphates de béryllium et de manganèse.

2° La formation d'une phase amorphe paraît générale car nous l'avons observée également au cours d'essais préliminaires relatifs aux phosphates de cobalt et de nickel monohydratés. Rogez [6] a fait récemment une observation analogue au cours du chauffage de $CaNH_4PO_4H_2O$.

3° La présence, dans un domaine de température débordant celui de la phase amorphe, des anciens mono-, di-, triphosphoriques et parfois d'anions plus condensés, traduit la complexité du processus de décomposition des phosphates $Me_{II}NH_4PO_4xH_2O$ et exclut la possibilité d'isoler un composé intermédiaire pur.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

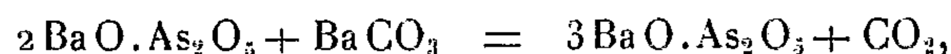
(1) TRAVERS et PERRON, *Ann. Chim.*, (10), 1, 1924, p. 307.
(2) CL. DUVAL, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier Publ. Cy, 1953.
(3) R. RIPAN, I. EGER et C. MIREL, *Stud. Cerc. Chim. Cluj.*, 11, 1960, p. 67-73.
(4) L. ERDEY et G. LIPTAY, *Period. Polytech. chem. Engng. Hongr.*, 5, 1961, p. 209-217.
(5) A. BOULLÉ et A. DE SALLIER-DUPIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 122.
(6) P. ROGEZ, *Thèse*, Lille, 1961.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination du mécanisme d'une réaction dans l'état solide par association de l'observation microscopique et de l'analyse à la microsonde électronique.* Note (*) de MM. Michel Moncel et Henri Guérin, présentée par M. Georges Chaudron.

L'analyse à la microsonde électronique permet d'établir la structure d'éprouvettes complexes obtenues par réaction dans l'état solide.

Après l'étude thermogravimétrique sur produits pulvérulents de la réaction dans l'état solide ([1]) :



$$2\,BaO.As_2O_5 + BaCO_3 = 3\,BaO.As_2O_5 + CO_2,$$

nous avons cherché à déterminer son mécanisme par une méthode plus directe, de façon à vérifier les hypothèses que nous avions formulées. Le trop grand nombre de grains et leurs faibles dimensions ôtant toute signification à une mesure de gradient de concentration, nous avons pastillé le carbonate et le pyroarséniate de baryum et les deux comprimés obtenus, accolés par compression, ont été mis à réagir à 900°C dans une nacelle de platine pendant des temps variables. L'allure de la courbe de vitesse est en tous points semblable à celles enregistrées pour des mélanges pulvérulents, les valeurs étant toutefois beaucoup plus faibles par suite de la diminution de la surface de contact. Après réaction, les pastilles ont été enrobées dans de la résine polyester et polies au diamant sur différentes faces.

Après l'observation microscopique de l'éprouvette qui permet en général de délimiter un certain nombre de phases, l'échantillon est métallisé sous vide et analysé à la microsonde électronique [([2]), ([3])].

1. *Étude pour de faibles degrés d'avancement* (10 à 20 %). — L'observation microscopique indique l'existence entre les deux produits d'une mince couche intermédiaire d'une épaisseur de l'ordre de 5 à 10 μ, mais un calcul approché montre que cette couche est insuffisante pour rendre compte du degré d'avancement obtenu.

L'analyse à la microsonde, en suivant la concentration en arsenic, révèle dans tous les cas un pic d'arsenic à la surface de séparation carbonate de baryum-résine, parallèle à l'interface initiale. On trouve d'autre part en certains endroits des pics d'arsenic dans le carbonate de baryum. Cette dernière observation est aisément interprétable par l'observation microscopique qui révèle en effet l'existence de ramifications constituées par de l'orthoarséniate tribarytique dans le carbonate de baryum, le long de la surface de celui-ci (*fig.* 1) : l'existence de ces ramifications est un fait intéressant puisqu'il indique le sens dans lequel s'effectue la diffusion, à savoir du pyroarséniate vers le carbonate, les ramifications ne se pro-

duisant en effet jamais dans le pyroarséniate. Compte tenu de ce sens de diffusion, le fait qu'on ne trouve aucun gradient de concentration d'arsenic dans le carbonate — même à des distances très faibles, de l'ordre du micron, appréciables à la microsonde — indique que la vitesse enregistrée est limitée par la vitesse de diffusion; cette conclusion n'est vérifiée qu'à partir du moment où un processus de diffusion devient nécessaire pour assurer le contact entre les réactifs.



Fig. 1.

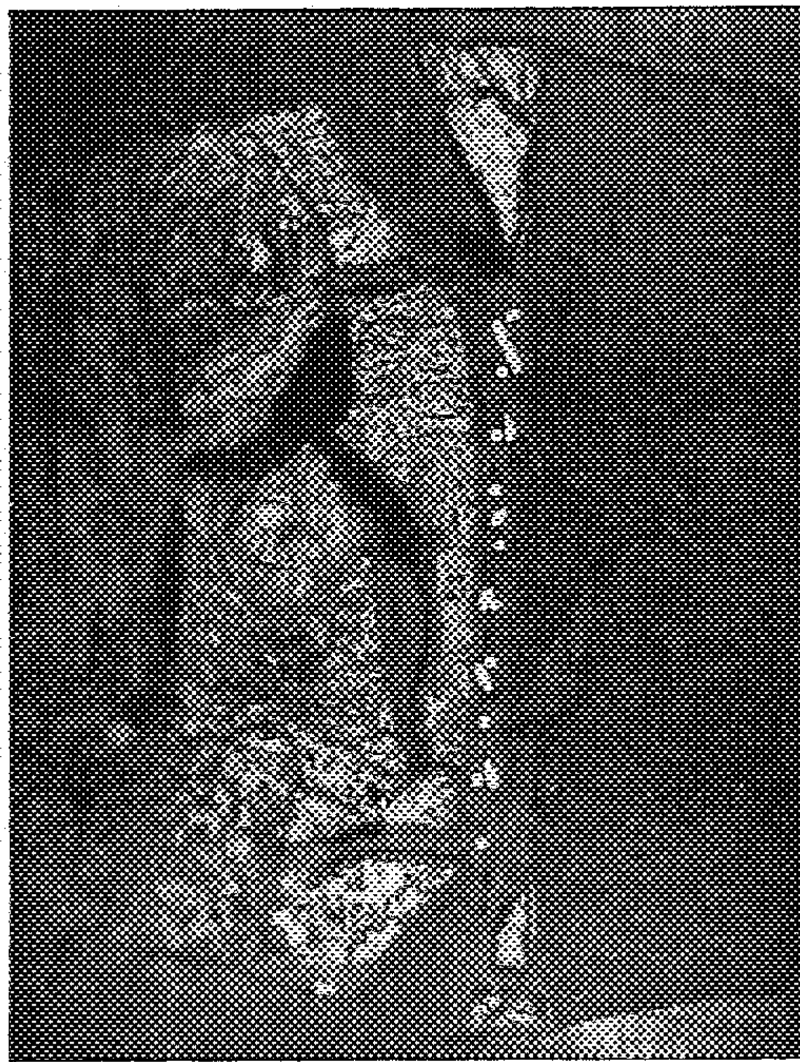


Fig. 2.

Le carbonate de baryum se trouve dans les deux cas sur la partie gauche. Dans les deux essais correspondants une toile de platine a été intercalée entre les deux constituants pour marquer l'interface initiale.

L'aspect des photographies obtenues pour divers échantillons (*fig.* 2) fait immédiatement penser à une diffusion dans les couches superficielles du carbonate : cette hypothèse est confirmée par le fait qu'on rencontre comme on l'a indiqué ci-dessus, lors de l'analyse à la microsonde, de l'arsenic à l'interface carbonate-résine. Ainsi il existe de l'arsenic sur la surface du carbonate à une distance de plusieurs centimètres alors qu'il n'y en a plus dans la masse de ce même carbonate à une distance de l'ordre du micron. On peut donc affirmer qu'en début de réaction la propagation de l'interface réactionnelle est pratiquement uniquement superficielle.

2. *Étude pour des degrés d'avancement plus importants* (50 à 60 %). — L'aspect des éprouvettes est alors très différent, notamment par le fait qu'on distingue optiquement deux phases du côté du carbonate. L'analyse à la microsonde montre que la phase intermédiaire est constituée par un

mélange orthoarséniate tribarytique-carbonate répartis chacun dans des domaines bien déterminés et non séparables optiquement, les dimensions de ces domaines étant très variables.

On constate également qu'à l'intérieur même de la phase supposée pyroarséniate (27 % As), on passe brusquement à une région constituée par de l'orthoarséniate tribarytique (21 % As) sans avoir franchi une limite optique nette, ce qui constitue un bel exemple de mise en évidence d'une variation de composition à l'intérieur d'une même phase, alors que cette variation est très difficile à déceler par une autre méthode. Ces deux derniers résultats montrent les grands services que peut rendre la microsonde pour l'établissement des structures d'éprouvettes complexes, notamment dans les cas où les séparations ne sont pas visibles au microscope optique.

Nous avons indiqué que pour de faibles degrés d'avancement un processus superficiel assure seul le contact en début de réaction. Les observations faites pour des degrés d'avancement plus importants montrent que, par la suite, la propagation superficielle devient progressivement massique. D'autre part, le fait qu'on trouve côté pyroarséniate et dans la même phase que lui de l'orthoarséniate tribarytique, suggère que cette progression se fait dans les deux sens :

— vers le carbonate, probablement par diffusion d'anions contenant de l'arsenic, puis réaction chimique de ces groupements sur le carbonate;

— en sens contraire, dans le pyroarséniate, par un départ d'arsenic non compensé puis réorganisation des liaisons.

Le mécanisme proposé est évidemment très schématique, mais il constitue une excellente base de départ pour une étude plus approfondie de chacun des processus.

L'association de l'observation microscopique et de l'analyse à la microsonde électronique permet d'établir très rapidement la structure réelle et les gradients de concentration des réactifs dans l'éprouvette, ce qui facilite la recherche du mécanisme d'une réaction dans l'état solide.

L'analyse à la microsonde, technique déjà très employée par les minéralogistes et les métallurgistes, semble devoir conduire à des applications intéressantes dans le domaine des réactions dans l'état solide notamment grâce aux larges possibilités d'exploration qu'elle offre et à la finesse de son pouvoir de résolution.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) M. MONCEL et H. GUÉRIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 1660.

(2) R. CASTAING, *Advances in electronic*, 13, 1960, p. 317.

(3) Les essais à la microsonde ont été effectués au Bureau de Recherches géologiques et minières.

(*Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay,*
Laboratoire de Chimie M. P. C.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation des dérivés alcoylés du vinyl-2 dihydro-2.3 furanne en produits cyclopropaniques.* Note (*) de MM. **Joseph Wiemann, Nguyen Thoai** et Mme **Feiga Weisbuch**, transmise par M. Marcel Delépine.

Par des moyens physicochimiques, en particulier par le spectre de résonance magnétique nucléaire, on a pu montrer que le méthyl-3 propényl-2 dihydro-2.3 furanne en phase vapeur, sur oxyde de zinc chauffé à 370-395° sous un vide de 20 à 30 mm de mercure est transposé en les méthyl-2 propényl-3 cyclopropanes formaldéhyde-1.

Dans plusieurs Communications antérieures ([1]), l'un de nous a proposé un mécanisme d'isomérisation des dérivés alcoylés du vinyl-2 dihydro-2.3 furanne en produits cyclopenténiques, en faisant intervenir un dérivé cyclopropanique intermédiaire pour interpréter les résultats obtenus; mais cet intermédiaire n'avait pu être isolé jusqu'à présent; l'isomérisation avait été réalisée en prenant comme catalyseur l'acide acétique ou le sulfate de cuivre, substances très polaires.

En effectuant l'isomérisation vers 375° sur oxyde de zinc, des méthyl-3 propényl-2 dihydro-2.3 furannes en phase vapeur, nous avons obtenu les méthyl-2 propényl-3 cyclopropanes formaldéhyde-1 isomères de formule

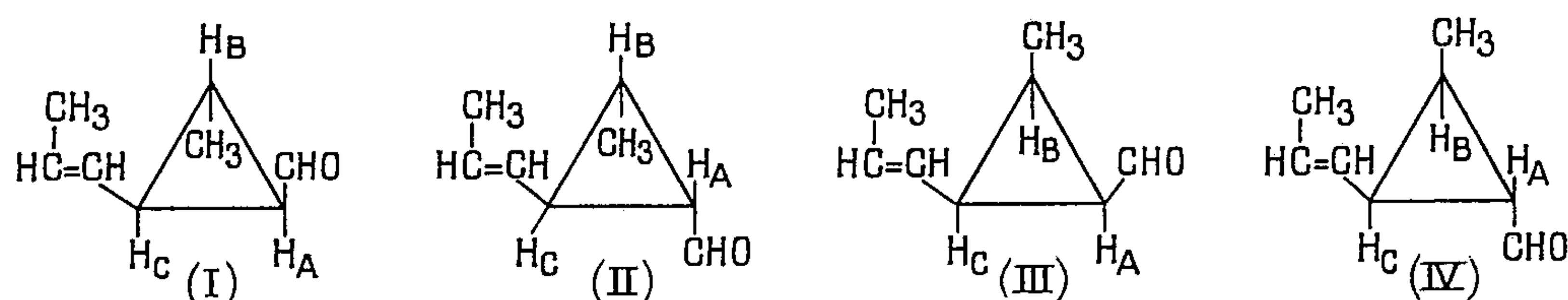


Fig. A.

Le mécanisme correspond donc bien au schéma déjà indiqué : $R = CH_3$; $R' = R'' = H$.

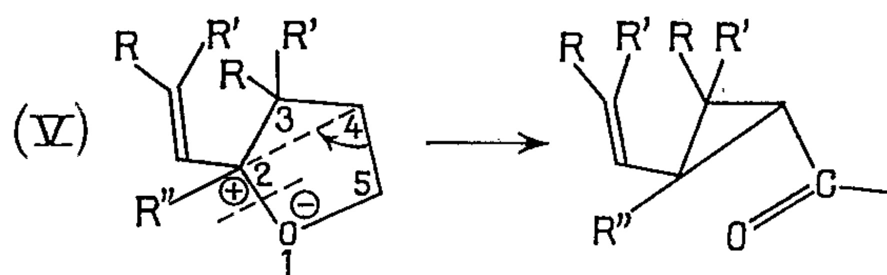
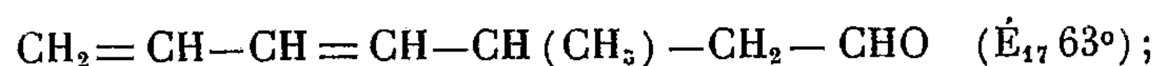


Fig. B.

Le dérivé cyclopropanique peut ici être isolé; l'ion carbonium secondaire peu stable se cyclise de suite et la phase vapeur défavorise une isomérisation ultérieure en composé cyclopenténique.

En réalité, la distillation sur une colonne à grand pouvoir séparateur (50 plateaux théoriques) donne une fraction, 15 % environ, constituée par le produit acyclique : $C_8H_{12}O$, soit



$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CHO \quad (\acute{E}_{17}\ 63^\circ);$$

des produits analogues ont déjà été signalés dans l'isomérisation du tétra-méthyl-2.3.3.5 isobuténHyl-2 dihydro-2.3 furanne ([2]) du diméthyl-2.5 *n*-propyl-4 *n*-pentényl-5 dihydro-4.5 furanne ([3]); les fractions suivantes sont constituées par les méthyl-2 propényl-3 cyclopropanes formaldéhyde-1 isomères passant vers 70-100°C sous 20 mm de mercure.

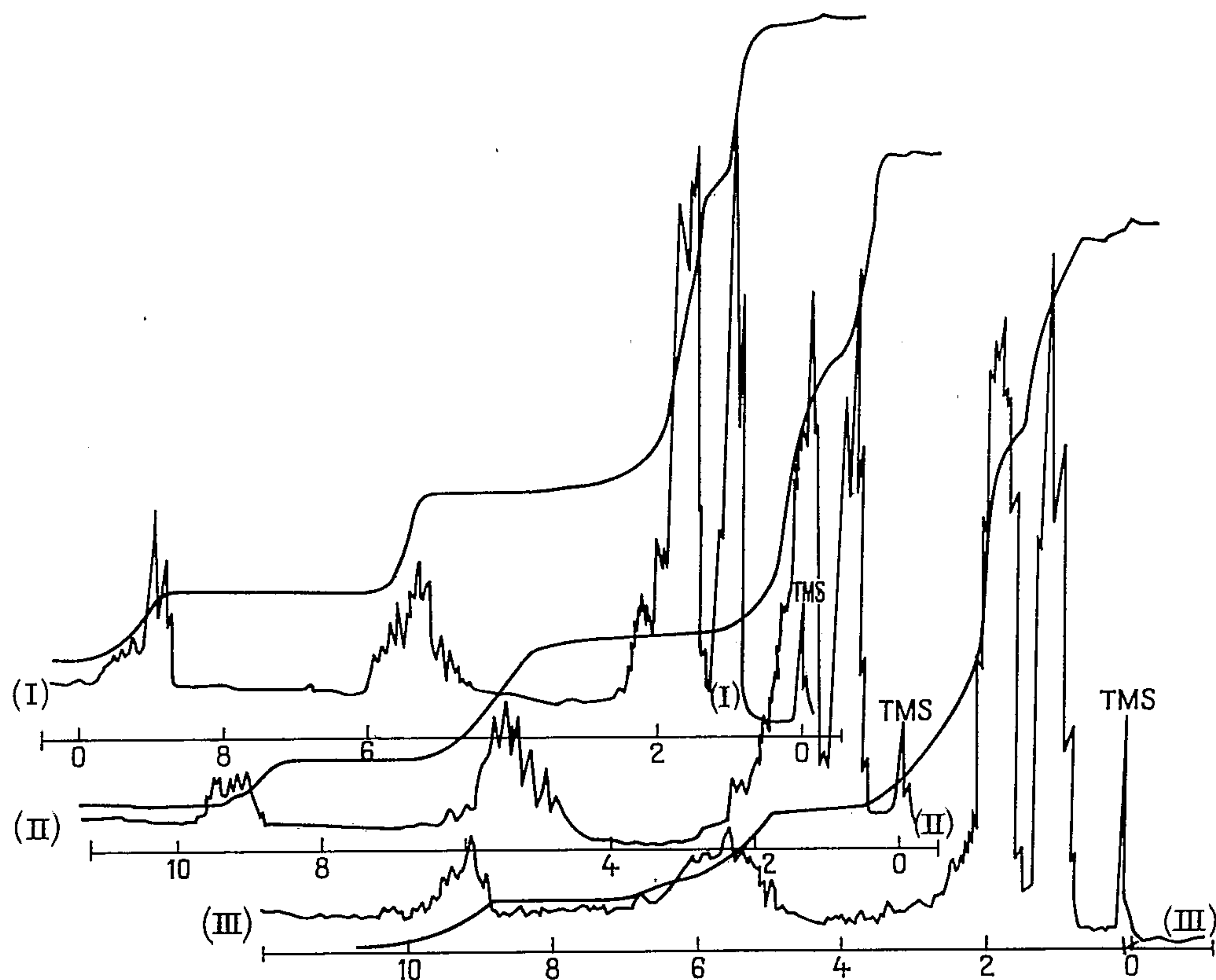


Fig. C.

Leurs structures ont pu être établies, en particulier par résonance magnétique protonique (*fig.*); celle-ci donne pour tous les dérivés des signaux δ vers 9,5 p. p. m. correspondant à un hydrogène, celui de la fonction aldéhyde; puis des signaux δ vers 5,5 p. p. m. dont l'intensité correspond à deux hydrogènes éthyléniques; un signal δ vers 1,2 p. p. m. provenant de trois hydrogènes est attribuable au groupement méthyle fixé au noyau cyclopropanique; l'autre groupement méthyle et les hydrogènes cyclopropaniques se superposent partiellement et donnent des déplacements dont les δ s'échelonnent de 1,4 à 2,7 p. p. m.

Pour certaines fractions de distillation les structures ont pu être précisées; ainsi la fraction É_{17} 81° donne pour les hydrogènes indiqués sur les schémas les déplacements suivants : H_A, 2,7 p. p. m.; H_B, 1,59 p. p. m.; H_C, 2,08 p. p. m., ces valeurs, ainsi que le déplacement moyen de 5,6 p. p. m. pour les hydrogènes sur les carbones éthyléniques, font attribuer à cette fraction la structure (I).

En effet, pour la fraction bouillant le plus bas : $É_{17}$ 74°, on trouve les déplacements : H_A, 2,5 p. p. m.; H_B, 1,5 p. p. m.; H_C, 2,08 p. p. m.; la valeur plus faible pour H_B provient de l'influence du groupement carbonyle qui, dans son voisinage, provoque un déplacement chimique vers des valeurs plus faibles du champ, nous croyons donc pouvoir attribuer à ce composé la formule (III); la valeur élevée 2,7 p. p. m. pour l'hydrogène H_A dans le dérivé (I) semble devoir être attribuée à l'influence du groupement méthyle volumineux, qui rapproche H_A du groupement carbonyle.

La fraction intermédiaire $É_{17}$ 75-80° présente les déplacements suivants : H_A, 2,5 p. p. m.; H_B, 1,4 p. p. m.; H_C, 2,05 p. p. m.; là encore la valeur faible pour le déplacement H_B, doit correspondre à une position trans de cet hydrogène par rapport à la fonction aldéhyde, donc cette fraction renfermerait plutôt le composé (II).

Les interactions spin-spin et aussi la dégradation par l'ozone sont en accord avec les structures proposées.

Il est à remarquer que l'isomérisation n'est pas stéréospécifique; ceci n'est pas surprenant; dans le méthyl-3 propényl-2 dihydro-2.3 furanne de départ V, les deux isomères cis et trans doivent exister; la rupture ionique de la liaison carbone-oxygène et le déplacement d'électrons, créant la fonction aldéhyde et le cycle à trois atomes se fait dans le plan du cycle dans le premier stade; il n'y a ensuite guère de raison pour que cette fonction se place d'un côté, ou de l'autre, du cycle.

Les détails expérimentaux paraîtront dans un autre recueil.

(*) Séance du 5 décembre 1962.

(1) J. WIEMANN et Mme SA-LE-THI-THUAN, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 503; M. J. WIEMANN et Mme SA-LE-THI THUAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 199.

(2) J. WIEMANN, M. CASALS et M. LEFEBVRE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 310.

(3) NGUYEN THOAI, *Thèse*, Paris, 1962.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

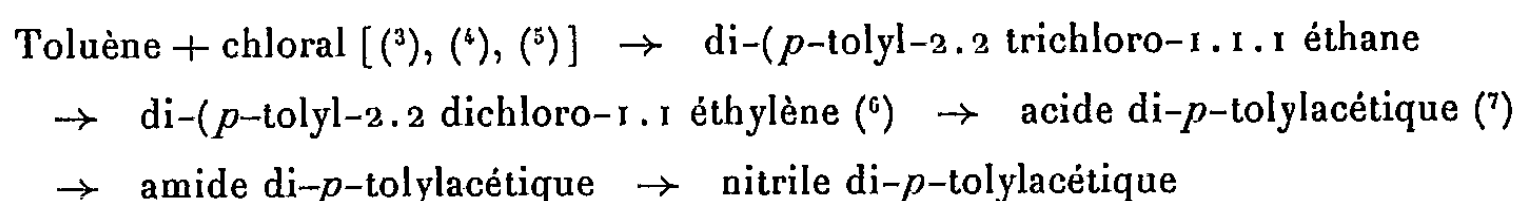
CHIMIE ORGANIQUE. — *L'acide α, α-diparatolylsuccinique et ses dérivés.*

Note (*) de M. **Auguste Brault**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'application de la méthode générale de préparation des diacides α, α-diarylés au diparatolylacétonitrile conduit à l'acide α, α-diparatolylsuccinique d'une façon similaire à celle qui a permis la synthèse de l'acide α, α-diphénylsuccinique [(1), (2)].

Poursuivant l'étude des acides succiniques α, α-diarylés, étude commencée en 1939 par F. Salmon-Legagneur [(1), (2)], il a semblé intéressant de préparer l'acide α, α-diparatolylsuccinique.

Le nitrile di-*p*-tolylacétique de départ a été préparé de la façon suivante :

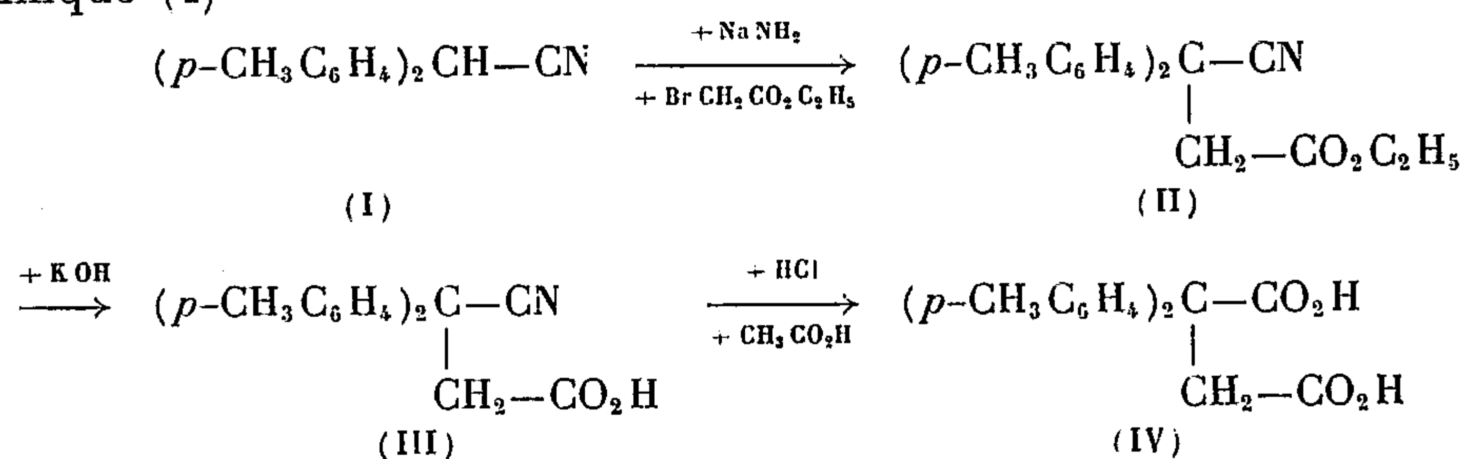


La condensation de l'hydrate de chloral et du toluène a été faite en présence de H_2SO_4 à 95 % avec environ 10 % d'oléum; ainsi la réaction est plus rapide et de réalisation plus aisée qu'en utilisant le chloral anhydre en présence de chlorure d'aluminium anhydre.

L'obtention du di-(*p*-tolyl)-2.2 dichloro-1.1 éthylène se fait au mieux par chauffage à reflux, pendant une demi-heure, du dérivé ditolyléthane trichloré en présence de potasse dans l'alcool à 95 % ou encore en présence d'alcoolate de sodium.

Le nitrile di-*p*-tolylacétique est obtenu à partir de l'amide par action de $SOCl_2$ (7) ou par action de trichlorure de phosphore (8).

Le schéma suivant indique le mode d'obtention de l'acide di-*p*-tolylsuccinique (I)



Après plusieurs essais avec de l'alcoolate de sodium, l'amidure de sodium et divers solvants nous avons sodé le nitrile di-*p*-tolylacétique par l'amidure de sodium dans un mélange en parties égales d'éther anhydre et de diméthylformamide fraîchement distillée sur anhydride phosphorique.

Le passage du nitrile-ester (II) à l'acide-nitrile (III) se fait sans difficultés en utilisant la potasse en poudre dans l'éthanol à 95 %.

L'obtention du diacide (IV) à partir de l'acide-nitrile est moins facile que dans le cas de l'acide α, α-diphénylsuccinique (2), mais elle se fait

d'une façon satisfaisante en utilisant la méthode utilisée pour l'acide α,α-di-*p*-anisylsuccinique ([8]) c'est-à-dire par un mélange d'acide chlorhydrique concentré et d'acide acétique cristallisable.

Les principaux produits obtenus donnent les constantes suivantes :

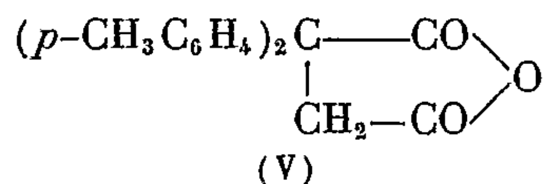
(I) α-nitrile β-éthylester α, α-diparatolylsuccinique, $C_{20}H_{12}O_2N$, E_1 190-193°;

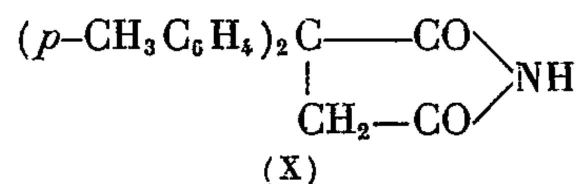
(III) α-nitrile β-acide α, α-diparatolylsuccinique, $C_{18}H_{17}O_2N$, F (°C) 168°;

(II *bis*) α-nitrile β-méthylester α,α-diparatolylsuccinique, $C_{19}H_{19}O_2N$, F (°C) 117-118° [préparé à partir de l'acide nitrile (III) par action successive de $SOCl_2$ et de CH_3OH];

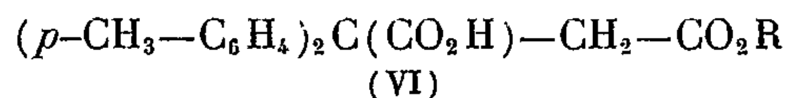
(IV) Acide α,α-diparatolylsuccinique, $C_{18}H_{18}O_4$, F (°C) 210-212°;

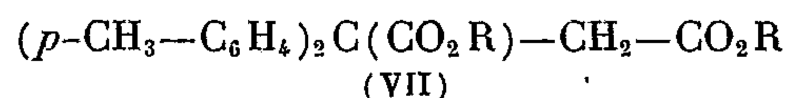
(V) Anhydride α,α-diparatolylsuccinique, $C_{18}H_6O_3$, huile. (Malgré tous nos efforts cet anhydride est resté jusqu'à présent sous forme huileuse et n'a pu être obtenu à l'état cristallisé.)

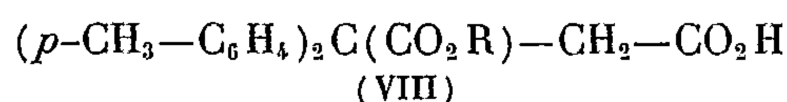


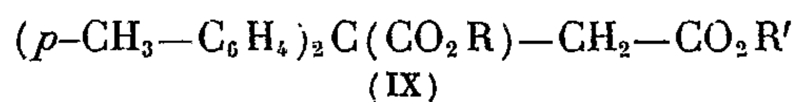


L'estérification directe du diacide conduit aux β-esters α-acides (VI) avec très peu de diesters neutres (VII). Les α-esters β-acides (VIII) sont préparés par saponification ménagée des diesters (VII), lesquels sont obtenus par action des sels de sodium des esters (VI) sur les sulfates d'alcoyle.









Les diesters mixtes (IX) se préparent à partir des esters-acides (VI) par action de leur sel de sodium sur les sulfates d'alcoyle correspondants.

Le tableau I indique les constantes de ces composés de formule générale (IX).

TABLEAU I.

		R.	R'.	F (°C).
α-acide β-méthylester............	$C_{19}H_{20}O_4$	H	CH_3	156-157
α-acide β-éthylester.............	$C_{20}H_{22}O_4$	H	C_2H_5	148
β-acide α-méthylester............	$C_{19}H_{20}O_4$	CH_3	H	135
β-acide α-éthylester.............	$C_{20}H_{22}O_4$	C_2H_5	H	119
Diméthylester....................	$C_{20}H_{22}O_4$	CH_3	CH_3	116
Diéthylester.....................	$C_{22}H_{26}O_4$	C_2H_5	C_2H_5	68
α-méthylester β-éthylester........	$C_{21}H_{24}O_4$	CH_3	C_2H_5	102
α-éthylester β-méthylester........	$C_{21}H_{24}O_4$	C_2H_5	CH_3	82-83

Les dérivés amidés, à l'exception de l'α-amide-β-méthylester α, α-diparatolylsuccinique $C_{19}H_{21}O_3N$ F (°C) 152°, n'ont pu être obtenus suffisamment purs.

L'imide α, α-diparatolylsuccinique (X) $C_{18}H_{17}O_2N$ F (°C) 180° s'obtient très facilement par dissolution de l'α-nitrile β-éthylester (II) dans l'acide sulfurique à 90 % et reprise par l'eau glacée. Le produit brut obtenu est purifié par la soude alcoolique, épuisement à l'éther, puis acidification par HCl dilué.

Nous poursuivons actuellement l'étude de ce nouveau diacide et de ses dérivés.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

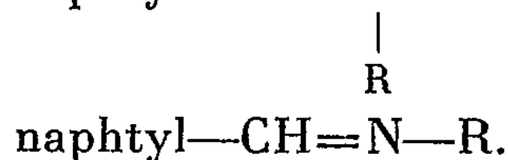
(1) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1057; *Bull. Soc. Chim.* 1940, p. 367.
(2) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 580.
(3) FISCHER, *Ber. d. chem. Ges.*, 7, 1874, p. 1191.
(4) FRANKFORTER et KRITCHEVSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 36, 1914, p. 1511.
(5) HARRIS et FRANKFORTER, *J. Amer. chem. Soc.*, 48, 1926, p. 3144.
(6) SKERRETT et WOODCOCK, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2722.
(7) BROWN et GULICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1085.
(8) F. SALMON-LEGAGNEUR et C. BOBIN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1810.

(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences et de l'E.N.S.C.R., Rennes.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur des substances synthétiques dérivant de l'hydroxy-2 naphtaldéhyde-1 et possédant une activité phytohormonale.* Note (*) de M. **Lucien Cronenberger**, Mlle **Thérèse Abeille** et M. **Henri Pacheco**, présentée par M. Marcel Delépine.

Des bases de Schiff de formule générale : naphtyl—CH=N—R ont été synthétisées. L'activité phytohormonale de ces substances a été comparée à celle de l'acide α-naphtylacétique.

Au cours de recherches sur les arylnitroalcènes qu'on obtient généralement par action d'un aldéhyde aromatique sur un nitroalcane en présence d'une amine comme catalyseur, nous avions remarqué que les aldéhydes naphtaléniques ne réagissaient pas en milieu éthanolique bouillant. Par contre, à partir du milieu réactionnel, il nous était possible d'isoler le produit de condensation entre l'aldéhyde et l'amine utilisée. Au lieu d'obtenir les dérivés éthyléniques de formule générale naphtyl—CH=C(R)—NO_2, nous avons obtenu des bases de Schiff du type



naphtyl—CH=N—R.

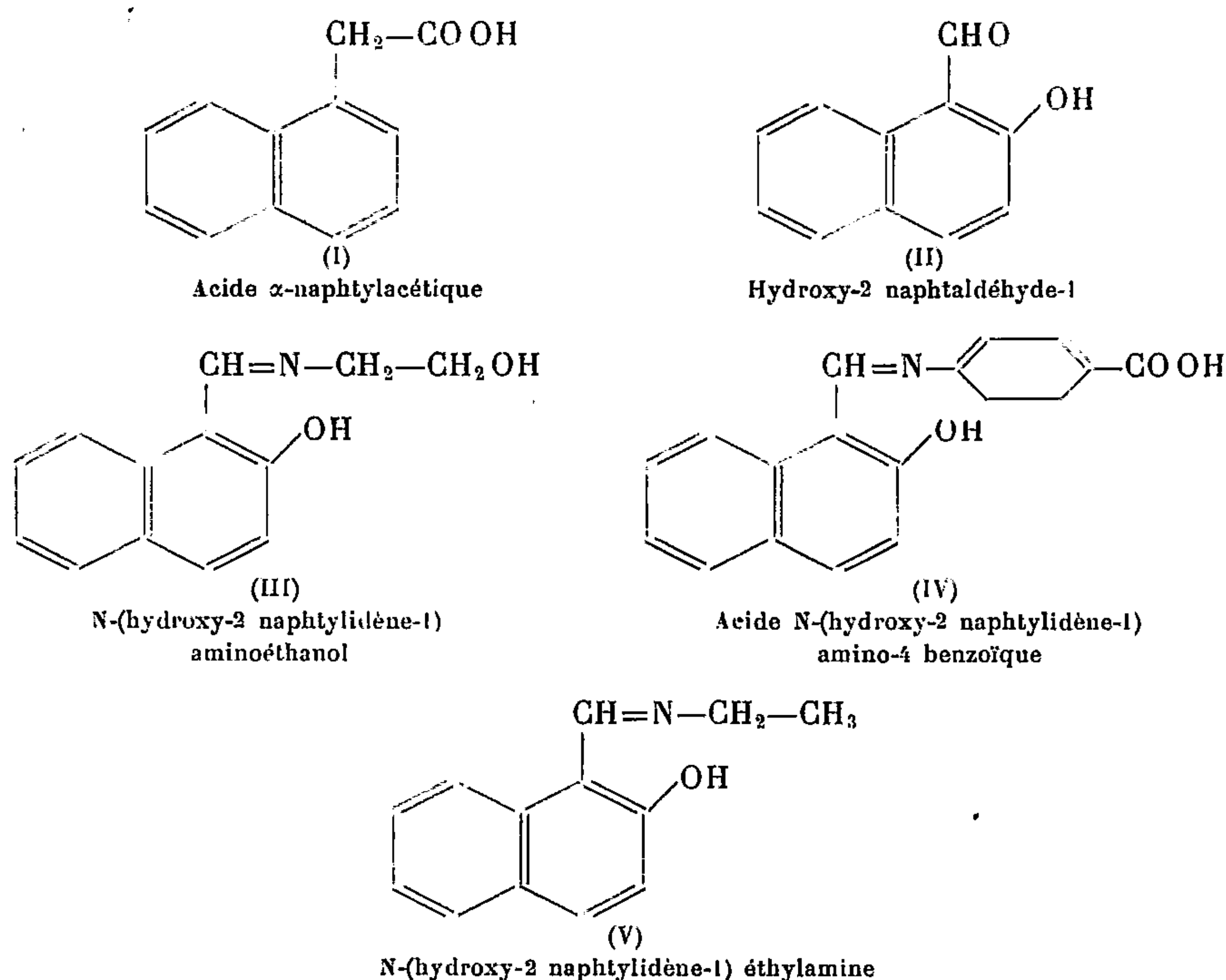
A titre d'exemple, nous décrivons la préparation de trois d'entre elles et la mesure de l'activité phytohormonale.

Préparation des bases de Schiff. — N-(*hydroxy-2 naphtylidène-1*) *aminoéthanol* (III). — La condensation s'effectue à température ordinaire en mélangeant des quantités équimoléculaires d'une solution alcoolique d'hydroxy-2 naphtaldéhyde-1 [préparé selon Reimer et Tiemann ([1])] et d'une solution alcoolique d'aminoéthanol. Environ 5 mn après le mélange des deux solutions d'aldéhyde et d'aminoéthanol la base de Schiff précipite sous forme d'aiguilles jaune vif qu'on essore et recristallise dans l'éthanol. Rendement en produit recristallisé : 90 %, F 154°. Analyse élémentaire : $C_{13}H_{13}O_2N$, calculé %, C 72,56; H 6,05; N 6,51; trouvé %, C 72,66; H 6,21; H 6,45.

Acide N-(*hydroxy-2 naphtylidène-1*) *amino-4 benzoïque* (IV) ([2]). — Nous utilisons la même technique. Le précipité jaune or est essoré puis recristallisé dans l'éthanol absolu. Rdt 75 %, F 288°. Analyse élémentaire : $C_{18}H_{13}O_3N$, calculé %, C 74,2; H 4,4; N 4,7; trouvé %, C 73,87; H 4,4; N 4,68.

N-(*hydroxy-2 naphtylidène-1*) *éthylamine* (V). — La condensation est réalisée par chauffage à reflux en milieu éthanolique pendant 2 h. Rende-

ment après recristallisation 51 %, F 122°. Analyse élémentaire : $C_{13}H_{13}ON$, calculé %, C 78,4; H 6,54; N 7,05; trouvé %, C 78,35; H 6,69; N 6,93.



DOSAGE DE L'ACTIVITÉ PHYTOHORMONALE. — Nous utilisons deux tests :

— un test d'allongement des tiges de lentilles précédemment décrit par l'un de nous ([3]);

— et un test de courbure, le « pea-test » de Went ([4]).

Les essais sont effectués à des concentrations de 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}, 10^{-7} et 10^{-8} g/l, les produits étant initialement dissous dans l'eau désionisée, en présence d'une quantité équimoléculaire de bicarbonate de sodium.

Les résultats obtenus pour le test d'allongement sont résumés dans le graphique ci-joint.

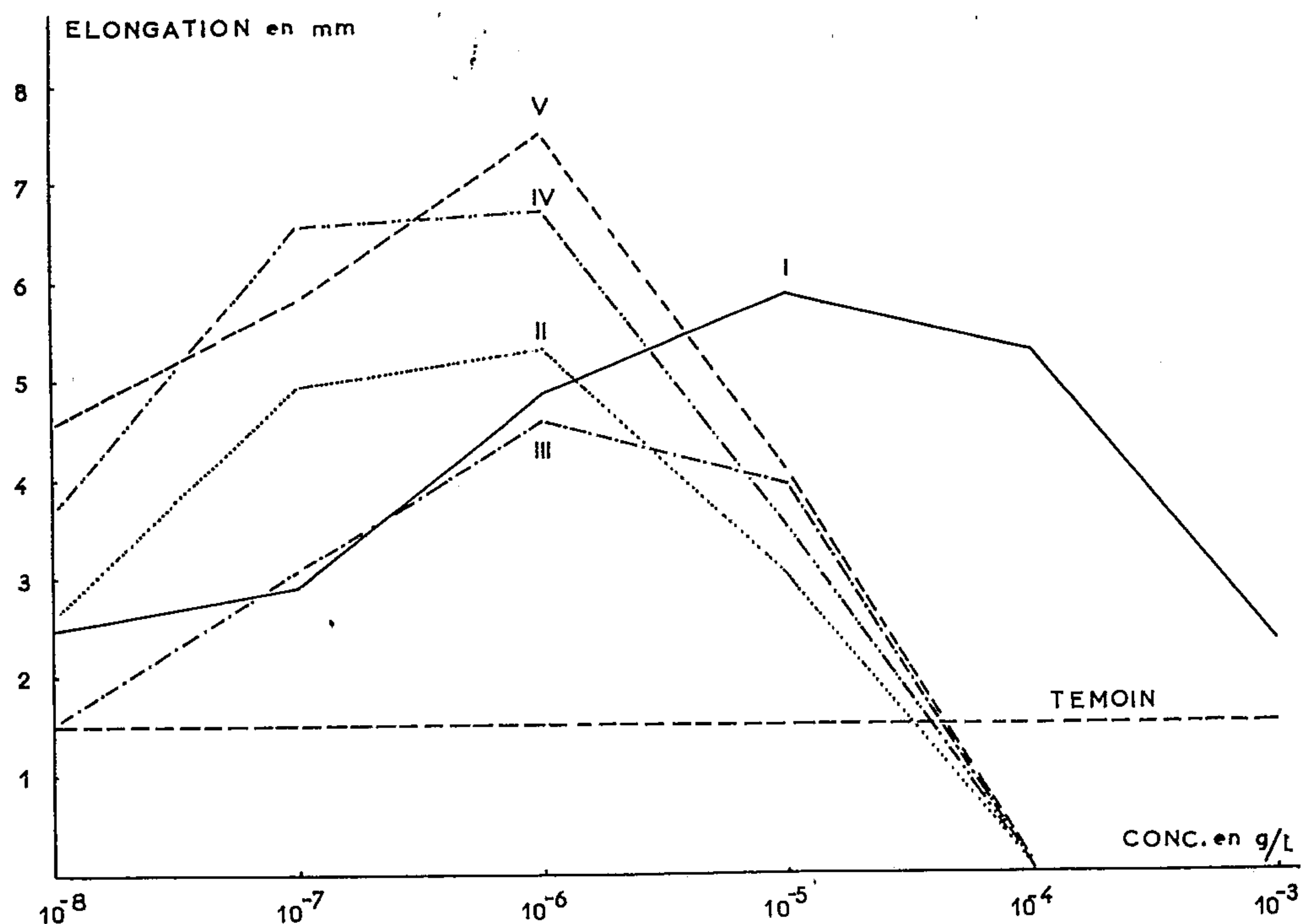
On constate d'après ce diagramme que les pourcentages d'allongement maximal pour les composés (II), (III), (IV) et (V) par rapport à l'acide α-naphtylacétique sont respectivement de 91, 80, 115 et 130 %.

Il est intéressant de noter que le maximum d'activité des composés (II), (III), (IV) et (V) se situe à la concentration de 10^{-6} g/l au lieu de 10^{-5} g/l pour l'acide α-naphtylacétique.

En ce qui concerne le « pea test », nous avons déterminé la dose limite active. Pour l'acide α-naphtylacétique la dose limite provoquant une courbure des échantillons est de 10^{-7} g/l; la limite d'action pour les corps (II), (III), (IV) et (V) est de 10^{-6} g/l.

L'activité de ces quatre derniers composés, évaluée au « pea-test », est donc environ 10 fois plus faible que dans le cas de l'acide α-naphty-

lacétique, alors que l'activité d'allongement était du même ordre dans le précédent test. Néanmoins, la rapidité de la réponse des échantillons aux substances (II), (III), (IV) et (V) permet de penser qu'elles possèdent un meilleur pouvoir de pénétration que l'acide α-naphtylacétique.



Action comparée de l'acide α-naphtylacétique (I) de l'hydroxy-2 naphtaldéhyde-1 (II), du N-(hydroxy-2 naphtylidène-1) aminoéthanol (III), de l'acide N-(hydroxy-2 naphtylidène-1)-amino-4 benzoïque (IV) et de la N-(hydroxy-2 naphtylidène-1)-éthylamine (V) sur l'allongement de segments de tiges de lentilles blondes.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

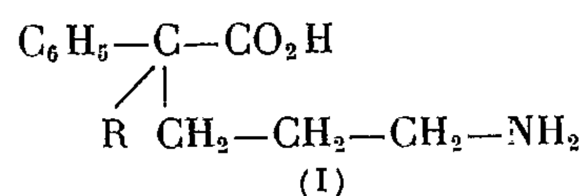
(1) K. Reimer et F. Tiemann, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 9, 1876, p. 824.
(2) A. Sénier et R. Clarke, *J. Chem. Soc.*, 99, 1911, p. 2081.
(3) H. Pacheco, *Thèse de Doctorat de Sciences naturelles*, Lyon, 1952.
(4) F. W. Went, *Kon. Acad. Wetesch. Amsterdam*, 37, 1939, p. 547.

(*Institut National des Sciences appliquées,*
20, avenue A.-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les acides δ-aminopentanoïques α-substitués.* Note (*) de M. **François Salmon-Legagneur** et Mme **Cécile Neveu**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'obtention d'acides δ-aminopentanoïques α-phénylés α-alcoylés (ou phénoalcoylés) peut être réalisée en utilisant comme agent de synthèse la bromopropylphtalimide. Les rendements de la méthode sont satisfaisants et les acides s'isolent facilement à l'état libre ou sous forme de bromhydrates. Sous l'action de la chaleur ils se déshydratent en lactames correspondants.

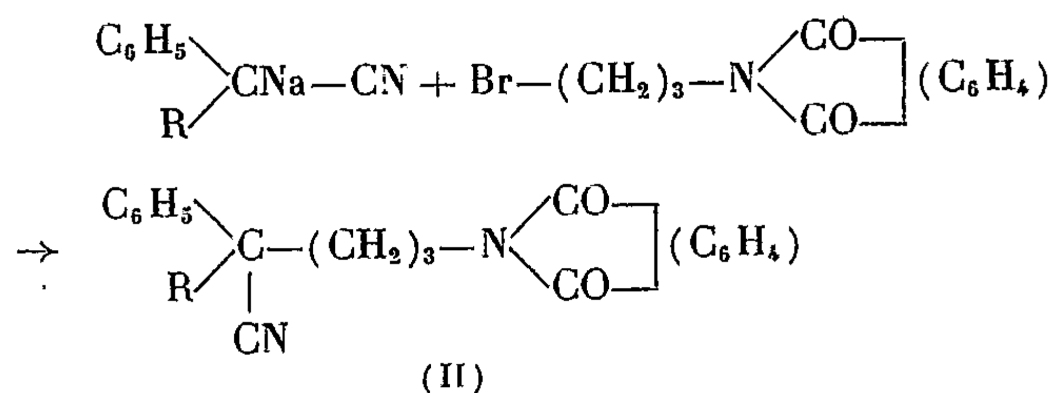
La préparation des acides phényl-2-alcoyl (ou phénoalcoyl)-2 amino-5 pentanoïques, non encore signalés à notre connaissance, du type :



ainsi que de leurs dérivés peut s'effectuer en faisant appel au principe de la méthode si connue de Gabriel (1) par l'utilisation de dérivés phtalimidés.

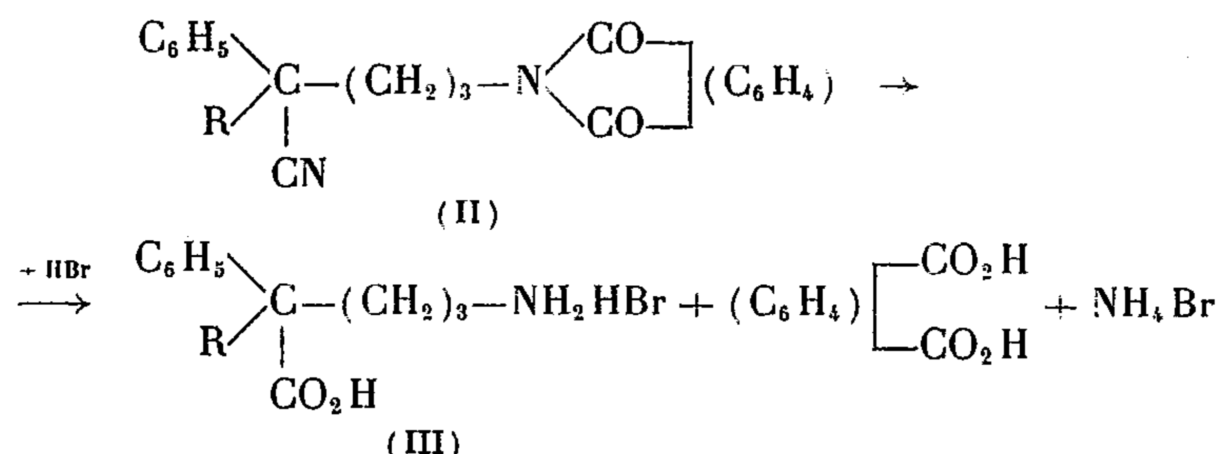
Il nous a paru intéressant de préparer ces divers acides aminés en prenant successivement R = H, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, C_6H_5, $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2$—CH_2.

Un α-phényl α-alcoyl (ou phénoalcoyl)-acétonitrile, sodé par l'amidure de sodium en milieu benzénique, est condensé (en présence de diméthylformiamide) avec la bromopropylphtalimide, préparée facilement à partir de l'aminopropanol selon la méthode de Ernst D. Bergmann (2). On obtient ainsi, avec des rendements s'échelonnant de 55 à 95 %, le phtalimido-5 phényl-2 alcoyl (ou phénoalcoyl)-2 pentane-nitrile (II) :



Par un chauffage de ce dernier, pendant une semaine à reflux, dans de l'acide bromhydrique à 66 % (en présence d'acide acétique) il est possible de séparer du reste de la molécule le groupe phtalique en faisant apparaître la fonction amine, tout en hydrolysant en même temps la fonction nitrile. On obtient ainsi directement les bromhydrates des ami-

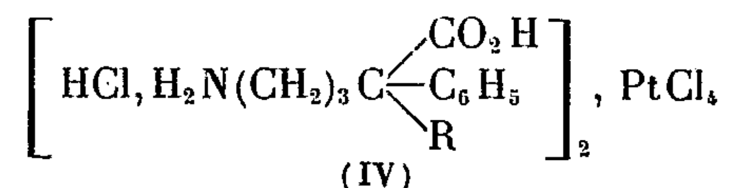
noacides correspondants (III) avec de très bons rendements (75-90 %) :



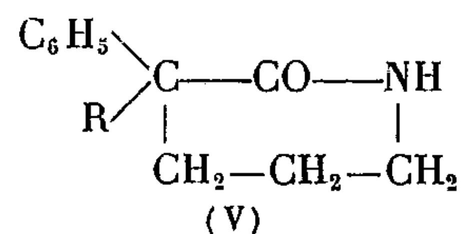
Ces bromhydrates, dissous dans l'eau et amenés par addition d'une solution de soude aux pH de précipitation des aminoacides, qui se placent dans une zone assez large de pH 7 à 8, laissent alors déposer les aminoacides (I).

Ces derniers se caractérisent, outre leur grande facilité de précipitation, par une grande insolubilité dans les divers solvants et par des points de fusion élevés se situant généralement entre 200 et 300°. On peut facilement doser leur acidité, soit en milieu alcoolique, soit en présence de formol.

Certains d'entre eux cristallisent avec une ou deux molécules d'eau. Le terme éthylé cristallise seulement avec une demi-molécule d'eau. Il est à noter que ces aminoacides donnent très aisément des chloroplatinates de formule :



Par chauffage on observe pour tous une déshydratation avec cyclisation en lactames correspondants du type (V) :



Ces lactames, qui sont des phényl-3-alcoyl (ou phénoalcoyl)-3 pipéridones-2, cristallisent dans l'éthanol en belles paillettes brillantes et semblent stables. Toutefois, par dissolution à froid dans de la soude diluée, certains peuvent se transformer en sels de l'aminoacide correspondant, mais tous sous l'action de BrH redonneront les bromhydrates (III).

Jusqu'à présent, nous n'avons pu obtenir à l'état cristallisé la phényl-3 butyl-3 pipéridone-2, malgré plusieurs essais. Celle-ci, ($C_{15}H_{21}ON$), est restée sous forme huileuse.

Le premier terme, l'acide phényl-2 amino-5 pentanoïque, a été préparé par un processus légèrement différent au départ, le phénylmalonate d'éthyle ayant été utilisé à la place du phénylacétonitrile substitué.

Nous donnons ci-dessous les points de fusion des principaux dérivés obtenus dans ce travail en les classant selon la nature du radical R dont ils sont porteurs.

R.			F (°C).
H.	Phtalimidopropyl-2 phényl-2 malonate d'éthyle.	$C_{24}H_{25}O_6N$	90; $É_1$ 280
	Acide phtalimido-5 phényl-2 pentanoïque.....	$C_{19}H_{17}O_4N$	162
	Bromhydrate de l'acide phényl-2 amino-5 pentanoïque (III).............................	$C_{11}H_{16}O_2NBr$	130
	Acide phényl-2 amino-5 pentanoïque (I)......	$C_{11}H_{15}O_2N$	280
	Phényl-3 pipéridone-2 (V)..................	$C_{11}H_{13}ON$	173
C_2H_5.	Phtalimido-5 éthyl-2 pentane-nitrile (II)......	$C_{21}H_{20}O_2N_2$	$É_1$ 245
	Bromhydrate de l'acide éthyl-2 phényl-2 amino-5 pentanoïque (III).........................	$C_{13}H_{20}O_2NBr$	161
	Acide éthyl-2 phényl-2 amino-5 pentanoïque (I) $+ \frac{1}{2} H_2O$................................	$C_{26}H_{40}O_5N_2$	269
	Éthyl-3 phényl-3 pipéridone-2 (V)...........	$C_{13}H_{17}ON$	124
n-C_3H_7.	Phtalimido-5 propyl-2 phényl-2 pentane-nitrile (II)..............................	$C_{22}H_{22}O_2N_2$	90-91
	Bromhydrate de l'acide propyl-2 phényl-2 amino-5 pentanoïque (III).................	$C_{14}H_{22}O_2NBr$	178
	Acide propyl-2 phényl-2 amino-5 pentanoïque (I) $+ H_2O$..................................	$C_{14}H_{23}O_3N$	204
	Propyl-3 phényl-3 pipéridone-2 (V)..........	$C_{14}H_{19}ON$	102
n-C_4H_9.	Phtalimido-5 butyl-2 phényl-2 pentane-nitrile (II)..............................	$C_{23}H_{24}O_2N_2$	80
	Bromhydrate de l'acide butyl-2 phényl-2 amino-5 pentanoïque (III).................	$C_{15}H_{24}O_2NBr$	199-201
	Acide butyl-2 phényl-2 amino-5 pentanoïque (I) $+ 2H_2O$................................	$C_{15}H_{27}O_4N$	295
C_6H_5.	Phtalimido-5 diphényl-2.2 pentane-nitrile (II)...	$C_{25}H_{20}O_2N_2$	173-174
	Bromhydrate de l'acide diphényl-2.2 amino-5 pentanoïque (III).........................	$C_{17}H_{20}O_2NBr$	260
	Acide diphényl-2.2 amino-5 pentanoïque (I) $+ H_2O$..................................	$C_{17}H_{21}O_3N$	240
	Diphényl-3.3 pipéridone-2 (V).............	$C_{17}H_{17}O_2N$	189-190
$C_6H_5CH_2$.	Phtalimido-5 phényl-2 benzyl-2 pentane-nitrile (II)......	$C_{26}H_{22}O_2N_2$	108
	Bromhydrate de l'acide phényl-2 benzyl-2 amino-5 pentanoïque (III).................	$C_{18}H_{22}O_2NBr$	174
	Acide benzyl-2 phényl-2 amino-5 pentanoïque (I)..............................	$C_{18}H_{21}O_2N$	290
	Benzyl-3 phényl-3 pipéridone-2 (V)....... ...	$C_{18}H_{19}ON$	134
$C_6H_5(CH_2)_2$.	Phtalimido-5 phényl-2 phénoéthyl-2 pentane-nitrile (II)..............................	$C_{27}H_{24}O_2N_2$	109
	Bromhydrate de l'acide phénoéthyl-2 phényl-2 amino-5 pentanoïque (III).................	$C_{19}H_{24}O_2NBr$	214
	Acide phénoéthyl-2 phényl-2 amino-5 pentanoïque (I) $+ H_2O$.........................	$C_{19}H_{25}O_3N$	150-155 (avec déc.)
	Phénoéthyl-3 phényl-3 pipéridone-2 (V)......	$C_{19}H_{21}ON$	127-128

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) GABRIEL, *Ber. d. chem. Ges.*, 21, 1888, p. 2688 et 22, 1889, p. 426.

(2) E. BERGMANN, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, 78, 1959, p. 327.

(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Rennes et de l'E.N.S.C.R.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cis-bicyclo*-[5.4.0] *undécanone*-9. Note (*) de

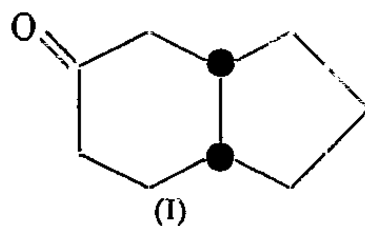
MM. **Robert Granger, Henri Orzalesi** et **Jean-Pierre Chapat**,
présentée par M. Marcel Delépine.

La cis-bicyclo-[5.4.0]undécanone-9 a été obtenue à l'état pur et sa structure établie par corrélation avec la cis-bicyclo-[3.3.0]octanone-3.

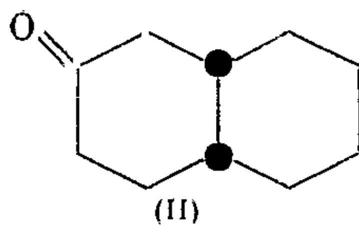
Dans des molécules bicycliques résultant de la fusion du cyclohexane avec un autre cycle saturé, l'anneau cyclohexanique subit l'influence de son partenaire, influence qui varie encore suivant que l'union des deux cycles fait intervenir la configuration cis ou la configuration trans.

La conformation cyclohexanique qui en résulte, portera à son tour son effet sur un groupement cétonique, et si celui-ci est éloigné de la liaison commune, l'effet stérique du noyau pourra être considéré comme secondaire.

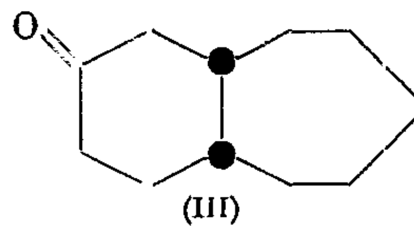
En série cis, la perhydrindanone-5 (I), la décalone-2 (II) ont fait l'objet de nombreux travaux. Il n'en est pas de même de l'homologue supérieur, la cis-bicyclo-[5.4.0] undécanone-9 (III) qui, d'ailleurs, ne semble avoir été connue qu'à l'état de mélange, comme il sera prouvé plus loin.



(I)



(II)

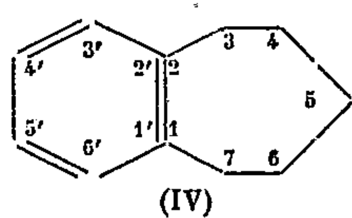


(III)

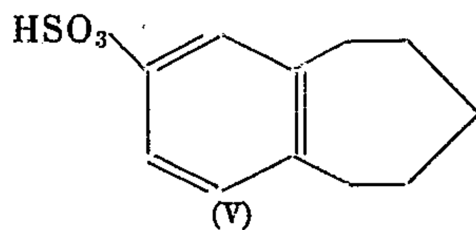
Obtention de la cis-bicyclo-[5.4.0] *undécanone*-9. — Par réaction de Clemmensen, la benzo-1.2 cyclohepténone-3 donne non seulement le benzo-1.2 cycloheptène-1 (IV) attendu, mais du benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 dans la proportion de 15 %. L'hydrogénation au nickel, appliquée au mélange, transforme ce carbure éthylénique en benzo-1.2 cycloheptène-1.

La sulfonation par l'acide sulfurique à 150° donne l'acide benzo-1.2 cycloheptène-1 sulfonique-4′ (V) inconnu (chlorure d'acide F 82°; amide F 119°).

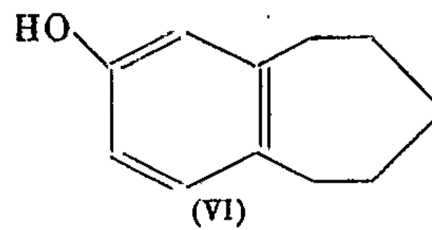
La fusion alcaline de cet acide conduit à l'hydroxy-4′ benzo-1.2 cycloheptène-1 (VI) F 72°, avec un rendement de 70 %, signalé par V. Prelog, L. Ruzicka et O. Metzler, mais obtenu par une autre voie (¹).



(IV)



(V)



(VI)

L'hydrogénation catalytique de ce phénol (VI) a déjà été étudiée par les auteurs précités. Opérant en présence de nickel de Raney ou de PtO_2, puis oxydant les alcools formés, ces auteurs obtiennent une bicyclo-[5.4.0] undécanone-9 (VII) à laquelle ils attribuent la structure cis, et qu'ils caractérisent par une semicarbazone F 188° (¹).

Dans les conditions qu'ils indiquent, nous avons également obtenu une semicarbazone présentant le même point de fusion F 188°, invariable malgré plusieurs cristallisations fractionnées.

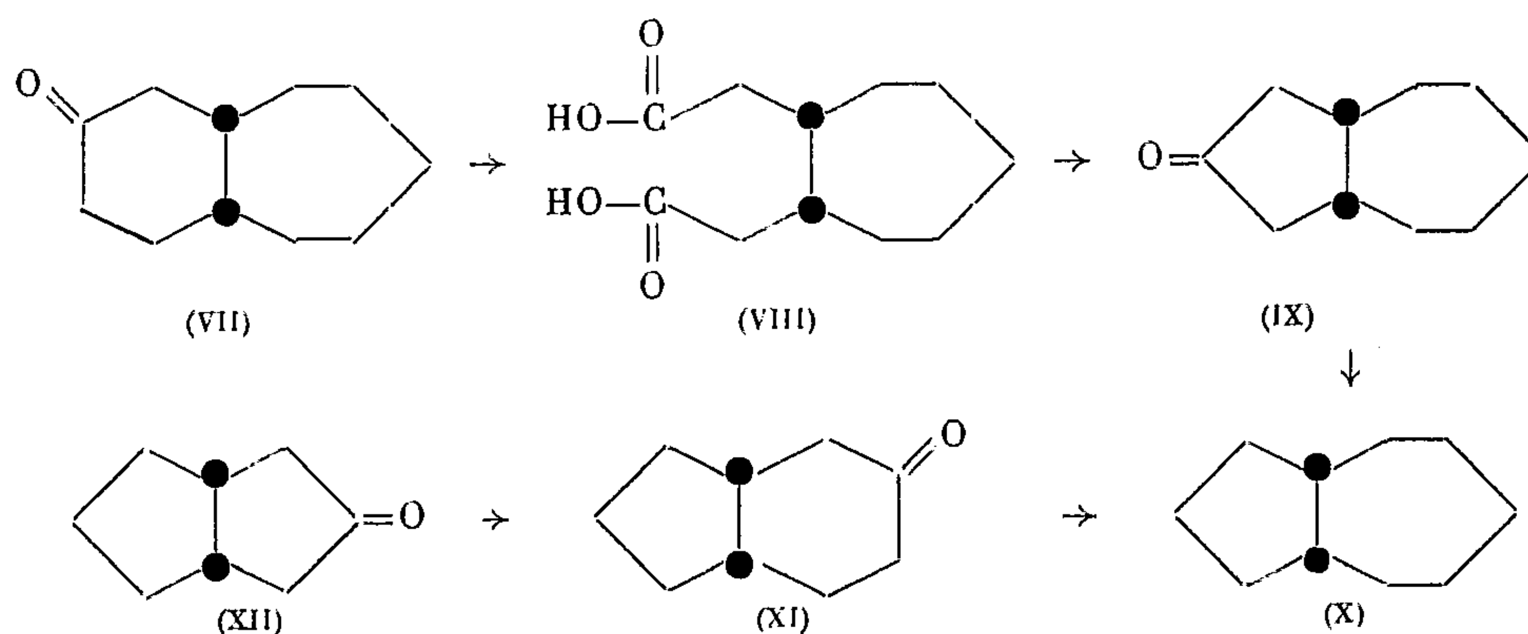
Toutefois, l'analyse chromatographique en phase gazeuse, montre que la cétone résultant de l'oxydation, est constituée par un mélange d'isomères cis et trans dans le rapport 3 : 1. Il en est encore de même pour la cétone régénérée de la semicarbazone F 188°.

Par contre, nous avons constaté que, si l'hydrogénation est effectuée en utilisant l'oxyde de ruthénium comme catalyseur, la cis-bicyclo-[5.4.0] undécanone-9 représente 97 % de la cétone résultant de l'oxydation. Elle est caractérisée par sa semicarbazone F 180-182° (fusion lente); F 202° (fusion instantanée) et sa dinitrophénylhydrazone F 126°.

Structure de la cis-bicyclo-[5.4.0] *undécanone-*9. — La cis-bicyclo-[5.4.0] undécanone-9, ainsi obtenue, devait *a priori* présenter la configuration cis, déjà proposée par V. Prelog, L. Ruzicka et O. Metzler, puisque D. Guinsburg et W. J. Rosenfelder ont montré que l'hydrogénation de la benzo-1.2 cycloheptènone-3 par l'oxyde de ruthénium, n'engendrait que le cis-bicyclo-[5.4.0] undécanol-2 [2].

Toutefois, il nous a paru intéressant de démontrer la configuration cis de cette cétone en la rattachant par une double chaîne de réactions à la cis-bicyclo-[3.3.0] octanone-3 (XII) de structure indiscutable, le point de convergence des deux chaînes réactionnelles étant le cis-bicyclo-[5.3.0] décane (X).

1° Le cis-bicyclo-[5.4.0] undécanol-9, issu de la cétone (VII), est déshydraté. L'oxydation permanganique du carbure permet d'isoler l'acide cis-cycloheptane diéthyloïque-1.2 (VIII) F 105°, encore inconnu.



Chauffé à 285° en présence de baryte, cet acide engendre la cis-bicyclo-[5.3.0] décanone-9 (IX) (DNP 125°) que A. M. Islam et R. A. Raphaël avaient obtenue par une autre voie [[3], [4]]. Enfin, la semicarbazone de la cis-bicyclo-[5.3.0] décanone-9 F 199°, chauffée avec de la potasse conduit au cis-bicyclo-[5.3.0] décane (X).

2° Au cours de recherches antérieures, nous avions relié par extension de cycle, la cis-bicyclo-[3.3.0] octanone-3 (XII) à la cis-perhydrindanone-5 (XI) [(5), (6)], puis cette dernière aux cis-bicyclo-[5.3.0] décanones-3 et 4 (7). Le mélange des semicarbazones de ces cétones subit la fusion alcaline en donnant également le cis-bicyclo-[5.3.0] décane (X).

L'identité des carbures isolés par ces deux voies a été rigoureusement établie en faisant appel à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrographie infrarouge.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

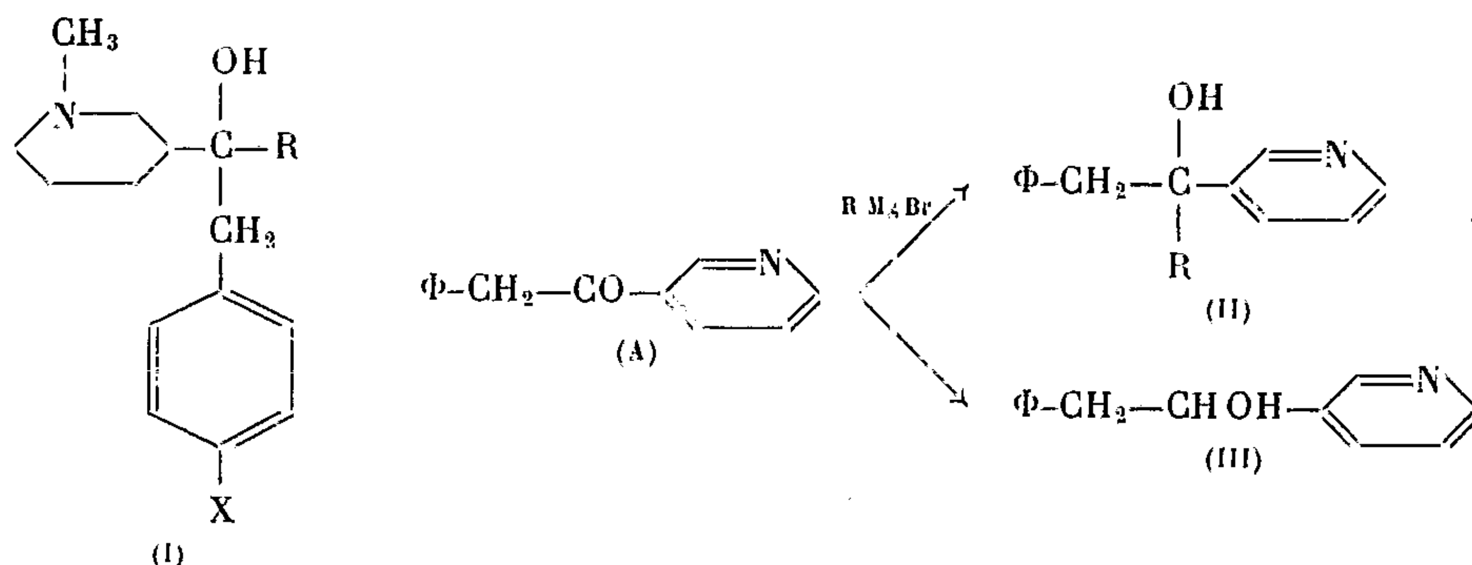
(1) V. PRELOG, L. RUZICKA et O. METZLER, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 1882.
(2) D. GUINSBURG et W. J. ROSENFELDER, *Tetrahedron*, 1, 1957, p. 3.
(3) A. M. ISLAM et R. A. RAPHAËL, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3151.
(4) D. C. AYRES et R. A. RAPHAËL, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1779.
(5) R. GRANGER, P. NAU et Mme J. NAU, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 176.
(6) R. GRANGER et H. TÉCHER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2581.
(7) R. GRANGER et J.-P. GIRARD, *Congrès Soc. Sav.*, Montpellier, 1961, p. 317.

(Faculté de Pharmacie, Montpellier.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Benzylpyridyl-3 carbinols et benzylpipéridyl-3 carbinols tertiaires.* Note (*) de MM. **Marcel Pesson** et **Michel Antoine**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'action des organomagnésiens sur la benzylpyridyl-3 cétone conduit, suivant la nature des organomagnésiens et du solvant, soit au benzylpyridyl-3 carbinol, soit à l'alcool tertiaire attendu. Les alcools tertiaires, fournissent par action du sulfate neutre de méthyle des ammoniums quaternaires dont l'hydrogénation catalytique permet la préparation des méthyl-3 pipéridylcarbinols correspondants.

Au cours de recherches sur les propriétés pharmacodynamiques des alcools tertiaires dérivés du pipéridyl-3 carbinol, nous avons été amenés à entreprendre la synthèse de composés répondant à la structure (I, X = — H). Nous avons montré dans une communication antérieure [1] que ces alcools tertiaires ne peuvent être obtenus par action des organo-magnésiens sur la benzyl-(N-méthylpipéridyl-3) cétone, laquelle réagit alors sous forme énolique. C'est pourquoi nous avons envisagé de réaliser la synthèse des composés (I, X = — H) en utilisant comme matières premières les alcools tertiaires dérivés du benzylpyridyl-3 carbinol (II) dont nous avons étudié la préparation par action des organomagnésiens sur la benzylpyridyl-3 cétone (A). Cette réaction s'est montrée sensible à au moins deux facteurs : la nature de l'organomagnésien et la nature du solvant où la réaction est effectuée



A. Lorsque le radical de l'organomagnésien n'est pas susceptible de subir d'oxydation, on obtient le carbinol tertiaire attendu (II) : ainsi, l'iodure de méthylmagnésium conduit, quel que soit le solvant [éther ou tétrahydrofurane (T. H. F.)], au benzylméthylpyridyl-3 carbinol (II, R = —CH_3), $É_{0,5}$ 149-154°, F 75° (calculé %, C 78,84; H 7,09; N 6,57; trouvé %, C 79,10; H 7,09; N 6,37). Ce carbinol a déjà été préparé par action du chlorure de benzylmagnésium sur la pyridyl-3 méthylcétone [2], les auteurs le décrivaient comme une huile incristallisable;

en reprenant leur procédé et en amorçant la cristallisation avec le produit que nous avons obtenu, il a pu être vérifié que les deux substances sont bien identiques.

De même, en solution dans le T. H. F., le bromure de phénylmagnésium réagit sur la benzylpyridyl-3 cétone pour conduire au benzylphényl-pyridyl-3 carbinol (II, R = Φ), F 158°, identique au produit obtenu par un autre procédé ([3]).

B. Lorsque le radical de l'organomagnésien est susceptible de céder de l'hydrogène, la réaction peut alors conduire, selon la nature de l'organo-métallique et du solvant, soit à l'alcool tertiaire attendu (II), soit à l'alcool secondaire (III) provenant de la réduction de la cétone mise en œuvre. Ainsi, le bromure d'éthylmagnésium (1,5 mol) préparé dans le T. H. F., réagit avec dégagement gazeux sur la benzylpyridyl-3 cétone (1 mol). Après traitement habituel, on isole comme produit principal de la réaction (Rdt 41,5 %), une substance $É_{0,3}$ 175-180°, cristallisant à température ordinaire, F 105° (recristallisation en heptane) et dont l'analyse est en bon accord avec la formule brute du benzylpyridyl-3 carbinol (III) [$C_{13}H_{13}NO$ (P. M. 199,24), calculé %, C 78,36; H 6,58; N 7,03; trouvé %, C 78,30; H 6,56; N 7,23]. La structure de cette substance a pu être prouvée par synthèse : nous avons obtenu le même produit par action du chlorure de benzylmagnésium sur le pyridine-3 aldéhyde, cette réaction ne donne d'ailleurs que des rendements médiocres (19,8 %), le produit principal (trouvé %, C 78,66; H 6,53; N 7,18) étant accompagné de substances résineuses qui gênent l'extraction et la purification.

Par contre, en solution dans l'oxyde d'éthyle, le bromure d'éthyl-magnésium réagit sur la benzylpyridyl-3 cétone pour donner le phényl-éthylpyridyl-3 carbinol (II, R = $-C_2H_5$), huile visqueuse $É_{0,35}$ 149-151°, ne cristallisant pas et fournissant un oxalate acide, F 159° [analyse : $C_{15}H_{17}NO$; $C_2O_4H_2$ (P. M. 317,30); calculé %, C 64,34; H 6,04; N 4,41; trouvé %, C 64,18; H 5,89; N 4,30].

Le bromure de cyclohexylmagnésium réagissant dans l'oxyde d'éthyle sur la benzylpyridyl-3 cétone fournit comme produit principal le benzyl-pyridyl-3 carbinol (III) (Rdt 27,9 %), il n'a pas été possible d'isoler l'alcool tertiaire.

Le benzylméthylpyridylcarbinol (II, R = $-CH_3$), traité en milieu alcoolique par une molécule de sulfate neutre de méthyle donne un sel quaternaire qui, par hydrogénation catalytique en milieu alcoolique (nickel Raney, pression : 40 kg, température : 50°), conduit à un mélange de produits basiques dont la fraction $É_{0,7}$ 132-134° (Rdt 35,6 %) fournit un chlorhydrate F 184-185°. L'analyse et les propriétés de ce chlorhydrate sont en bon accord avec la structure (I, X = — H, R = $-CH_3$) ($C_{15}H_{23}NO$; HCl ,calculé %, C 66,79; H 8,90; N 5,19; trouvé %, C 67,09; H 8,90; N 5,19).

Le chloro-4 benzyl-N-méthylpipéridyl-3 méthylcarbinol (I, X = — Cl, R = — CH_3) a été préparé par les réactions suivantes : l'action du chlorure de *p*-chlorobenzylmagnésium sur la pyridyl-3 méthylcétone conduit au pyridyl-3 *p*-chlorobenzyl méthylcarbinol $É_1$ 182-190°, F 90°, (Rdt 76,4 %) [analyse : $C_{14}H_{14}ClNO$ (P. M. 247,50); calculé %, C 67,87; H 5,65; N 5,65; trouvé %, C 67,68; H 5,74; N 5,50] dont le sel quaternaire obtenu par action du sulfate de méthyle, hydrogéné en présence de nickel Raney en milieu alcoolique (pression : 50 kg; température : 50°), conduit au carbinol (I, X = — Cl, R = — CH_3) F 128° (Rdt 83,1 %) [Analyse : $C_{15}H_{22}CLNO$ (P. M. 267,50); calculé %, C 67,28; H 8,43; N 5,23; trouvé %, C 67,94; H 8,22; N 5,05], chlorhydrate F 210° (décomposition).

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) M. Pesson et M. Antoine, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 956.

(2) N. Sperber, D. Papa et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 887.

(3) R. C. Fuson et J. J. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3477-3480.

(*Laboratoire*, 159, *avenue du Roule, Neuilly-sur-Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'exploration automatique des formules centésimales.* Note (*) de MM. **Georges Ragu** et **Daniel Bertin**, présentée par M. Léon Velluz.

La recherche d'une formule brute à partir des données de l'analyse centésimale peut être effectuée sur ordinateur, en moins de 1 mn. L'appareil fournit, dans les limites qui lui sont précisées, la liste complète des formules compatibles avec les écarts analytiques admis.

On sait que lorsqu'il y a discordance de fait dans les résultats de l'analyse centésimale, il y a lieu de rechercher si, dans les limites d'erreurs de cette analyse, une ou plusieurs formules brutes peuvent répondre aux résultats obtenus. Au cours de récents travaux, nous avons confié avec succès cette exploration automatique à un ordinateur ([1]).

a. Dans le cas de trois éléments ([2]), carbone, hydrogène et oxygène par exemple, il s'agit ici de rechercher toutes les combinaisons des coefficients x, y, z d'une formule générale $C_x H_y O_z$, qui satisfont à l'analyse. Si l'on admet que cette analyse fournit pour l'élément carbone (poids atomique : 12,01) une valeur expérimentale C à 0,3 % près, soit (C ± 0,3)%, la zone de poids moléculaire PM_x est comprise entre $12{,}01\,x\,[100/(C+0{,}3)]$ et $12{,}01\,x\,[100/(C-0{,}3)]$. L'ordinateur calcule de cette façon les zones de poids moléculaires PM_x, PM_y, PM_z, correspondant pour chacun des éléments présents à toutes les valeurs entières, positives et croissantes, de x, y, z, jusqu'à ce que soit atteinte l'une des valeurs maximales préalablement fixées pour les coefficients et pour le poids moléculaire.

Les zones précitées étant de la sorte connues, une combinaison pure (x_i, y_i, z_i) répond à la question posée si elle satisfait aux deux conditions suivantes, mises en lumière par une construction graphique que traduit la figure 1 :

— les zones PM_{x_i} (zones noires), PM_{y_i} (zones hachurées), PM_{z_i} (zones quadrillées) ont une partie commune $PM_{x_i y_i z_i}$. Dans l'exemple schématisé, la zone *a* correspond à la combinaison (14, 19, 3) et la zone *b* à la combinaison (14, 20, 3);

— le poids moléculaire PM_i correspondant à cette combinaison est contenu dans $PM_{x_i y_i z_i}$. Dans l'exemple choisi, la zone *b* (14, 20, 3) est retenue, car elle contient le $PM_i = 236$ correspondant à $C_{14}H_{20}O_3$; la zone *a* (14, 19, 3) est rejetée, car elle ne contient pas le $PM_i = 235$ correspondant à $C_{14}H_{19}O_3$.

Une combinaison acceptée (x_i, y_i, z_i) exclut ensuite tout résultat de la forme (nx_i, ny_i, nz_i).

b. Sur ce principe, la figure 2 présente le début d'un document sorti de la machine imprimante de l'ordinateur. On y trouve notamment, après un rappel des données de base, la liste des formules cherchées avec, calculés pour chacune d'elles, le poids moléculaire correspondant et, sur les lignes

suivantes, les différents termes de la composition centésimale ainsi que leurs écarts respectifs par rapport aux résultats de l'analyse.

Pour l'exemple ainsi donné et avec la limitation trop large de calcul indiquée ($x = 65$, $y = 99$, $z = 30$, PM = 1 500), le nombre de formules concordantes possibles est égal à 69. Par contre, pour une limitation raisonnée, ce nombre peut être fortement réduit. En effet, compte tenu de la molécule de départ et des conditions opératoires qui ont conduit à la

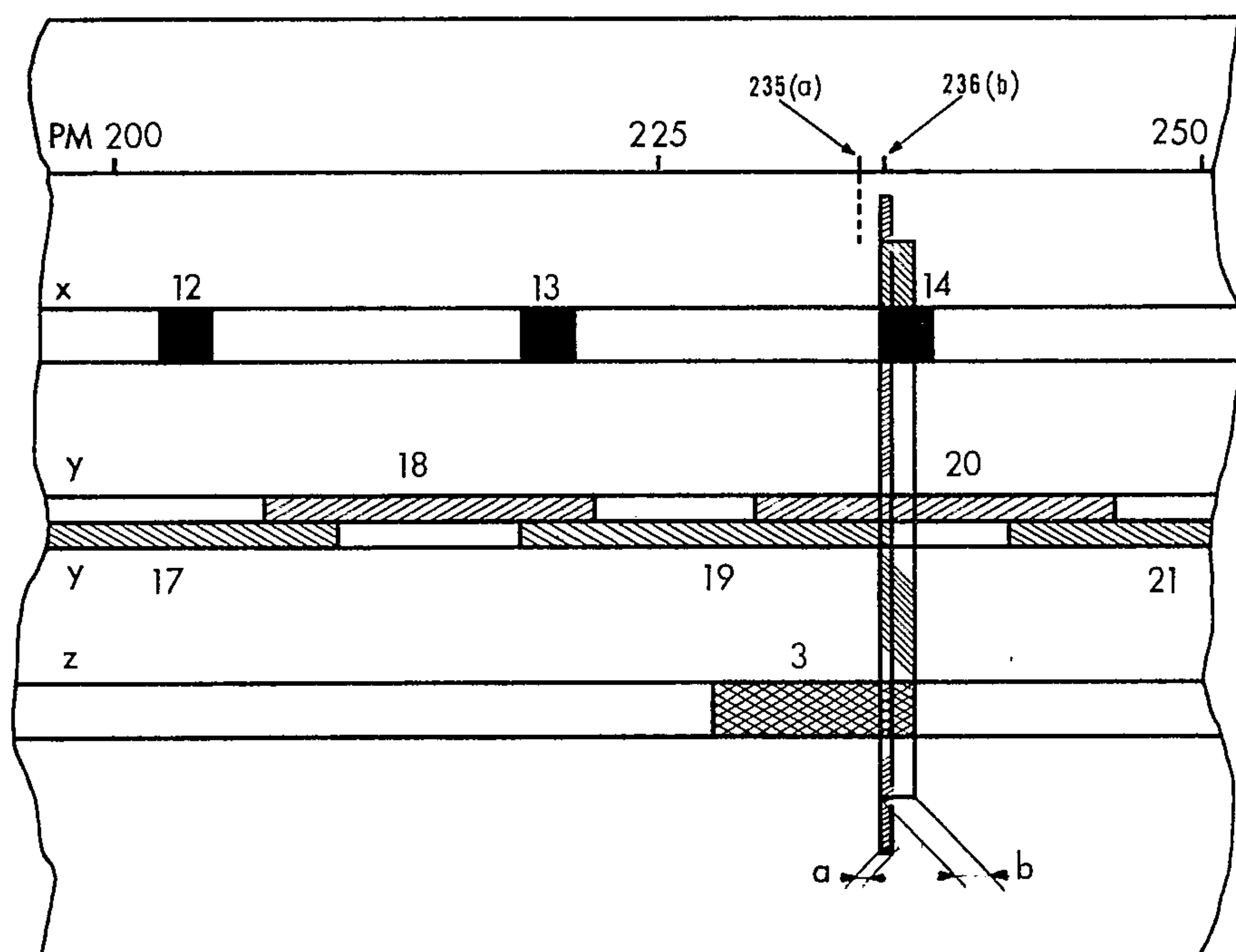


Fig. 1.

substance nouvelle ($C_xH_yO_z$), on peut raisonnablement déterminer un nombre maximal d'atomes pour l'un des éléments constituant cette molécule (pour l'exemple cité 6 oxygènes ou 32 carbones). Parmi les formules concordantes possibles restantes, on peut encore exclure un certain nombre car un coefficient impair pour l'hydrogène est impossible. Ce raisonnement reste d'ailleurs valable quelle que soit la formule brute considérée; pour $C_xH_yO_zZ_u$ (Z, valence impaire), la parité ou l'imparité de u entraîne nécessairement la parité ou l'imparité de y.

Il en résulte, dans le cas présent et selon la figure 2, qu'une limitation à six oxygènes conduit à deux formules concordantes possibles et que, pour l'autre choix d'une limitation à 32 carbones, on ne retient que quatre formules. Une seule limitation raisonnée sur l'un quelconque des coefficients x, y, z ou sur le poids moléculaire suffit donc pour restreindre très largement le nombre des formules possibles.

c. L'ordinateur peut également répondre « néant ». Dans ce cas particulier, on peut être assuré que l'analyse correspond à une substance

impure, dans la mesure où la limitation a été correctement fixée et compte tenu des polycondensations possibles.

En bref, à la condition d'avoir opéré sur un corps pur, l'exploration automatique des formules est obtenue en moins de 1 mn. Dans le nombre

FORMULES BRUTES THEORIQUES

* * * * * * * * * * * * * *

RESULTATS ANALYTIQUES. %

	C	H	O	PM
TROUVE	70,9	8,4	20,5	
ERREUR	0,3	0,3	0,4	

LIMITATION DE CALCUL

	C	H	O	PM
	65	99	30	1500

\- - - - - - - - - - - - -

FORMULES CONCORDANTES POSSIBLES

	C	H	O	PM
	C14	H20	O3	236
CALCULE	71,1	8,5	20,3	
ECART	0,2	0,1	0,2	
	C23	H32	O5	388
CALCULE	71,1	8,3	20,6	
ECART	0,2	0,1	0,1	
	C23	H33	O5	389
CALCULE	70,9	8,6	20,5	
ECART	0,0	0,2	0,0	
	C28	H41	O6	473
CALCULE	71.0	8,7	20,3	
ECART	0,1	0,3	0,2	
	C32	H44	O7	540
CALCULE	71,1	8,2	20,7	
ECART	0,2	0,2	0,2	

Fig. 2.

limité de possibilités offertes se trouve obligatoirement la formule cherchée. Un ultime choix, le plus souvent basé sur des déterminations physiques ou des dosages fonctionnels, fait apparaître la réponse attendue de l'organicien.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) I. B. M. 1401.

(2) L'ordinateur accepte un nombre quelconque d'éléments.

(*Centre de Recherches*, B. P. n° 9, *Romainville, Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Élimination d'un cas d'éventuelle stéréoisomérie surnuméraire en série cyclohexanique.* Note (*) de Mlle **Marie-Madeleine Claudon**, transmise par M. Raymond Cornubert.

L'orthodibenzylcyclohexanone F 105° n'est pas une 2.6-dibenzylcyclohexanone-1, mais une combinaison moléculaire de 2.2-dibenzylcyclohexanone-1 et d'une petite quantité de stilbène.

Les travaux de R. Cornubert et de ses élèves ont fait connaître quatre substances ayant la composition d'une orthodibenzylcyclohexanone : 1° les deux 2.6-dibenzylcyclohexanones-1 F 122° (isomère cis, éq. éq.) et F 57° (isomère trans, éq. ax.) provenant de l'hydrogénation catalytique de la dibenzylidènecyclohexanone [(1), (2)]; 2° la 2.2-dibenzylcyclohexanone-1 F 52° obtenue par benzylation de la cyclohexanone ou de la 2-benzylcyclohexanone-1 par les méthodes à l'amidure de sodium [(4), (5), (6)] ou à l'amylate tertiaire de sodium (7); 3° une cétone F 105° de même voie d'accès que l'isomère F 52°, isolée et constamment retrouvée par R. Cornubert et ses collaborateurs [(1), (6), (7)].

Cette substance F 105° a été longtemps considérée comme susceptible d'être une troisième 2.6-dibenzylcyclohexanone-1; en effet, en 1927, une hydrogénation catalytique au platine de la dibenzylidènecyclohexanone avait fait apparaître uniquement une substance F 103° correspondant analytiquement à une dibenzylcyclohexanone (1). Malheureusement, tout le produit ainsi préparé fut utilisé dans un essai négatif de génération de combinaison tétrahydropyronique qui ne fit récupérer que la cétone F 122°; cela empêcha toute confrontation directe des corps F 103 et 105°, d'autant plus que toutes les tentatives de reproduction de la cétone F 103° à partir de la dibenzylidènecyclohexanone devaient échouer.

On ne put donc examiner que la cétone F 105° provenant de benzylations; la préparation d'une oxime, d'une semicarbazone et d'un dihexahydrobenzylcyclohexanol différents des dérivés correspondants issus des cétones F 122° et 57°, le passage à la 2.2.6.6-tétrabenzylcyclohexanone-1, démontrèrent son caractère cétonique, sa constitution d'orthodibenzylcyclohexanone et son indépendance par rapport aux corps F 57 et 122°, mais l'obtention initiale d'une substance F 103° lors de l'hydrogénation de la dibenzylidènecyclohexanone, avait laissé présumer aux auteurs précédents qu'il pouvait s'agir d'une troisième 2.6-dibenzylcyclohexanone-1 plutôt que d'une deuxième 2.2-dibenzylcyclohexanone-1 (8).

Étant donné que cette cétone F 105° restait le dernier cas actuellement connu d'isomérie surnuméraire possible en série cyclohexanique, tous les autres ayant été réfutés expérimentalement (9), nous avons examiné cette cétone F 105°; la présente Note rend compte de nos résultats à ce point de vue.

1. *Étude du spectre infrarouge.* — Elle a révélé une bande à 1425 cm^{-1}, caractéristique d'un groupe —CH_2— libre en position ortho du carbonyle : il s'agit donc d'une 2.2-dibenzylcyclohexanone-1. Or, il existe déjà une telle cétone dissymétriquement substituée : F 52°, dont le spectre est d'ailleurs superposable à celui de la cétone F 105°, sauf dans la région 960-980 cm^{-1}, et il n'en devrait exister qu'une.

De plus, les deux corps F 52 et 105° fournissent la même oxime F 123°, la même semicarbazone F 168° et la même 2-4 dinitrophénylhydrazone F 177°. Par réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium, la cétone F 52° engendre un alcool vitreux, de phényluréthanne F 164° et de 3.5-dinitrobenzoate F 182°; la substance F 105° donne naissance à un alcool bien cristallisé F 110-112°, de phényluréthanne F 164° identique au précédent. L'oxydation chromique de chacun des alcools aboutit respectivement à la cétone génératrice.

2. *Étude du spectre ultraviolet.* — Si les spectres infrarouges des deux cétones sont presque identiques, les spectres ultraviolets eux, sont totalement différents. L'exaltation anormale de l'absorption dans la région où se situe habituellement la bande R du carbonyle dans les cétones orthopolybenzylées fait soupçonner la présence d'une impureté dans le corps F 105°, impureté indécelable à la fusion, possédant probablement une ou des doubles liaisons et responsable d'un maximum intense vers 2 960 Å (ε : 6 000).

A cette hypothèse de l'hétérogénéité du corps F 105°, la chromatographie comparée des deux cétones sur couche mince de gel de silice apporte une preuve décisive : la cétone F 105° est bien une combinaison de la 2-2.dibenzylcyclohexanone-1 F 52° et d'une substance éthylénique. De cette dernière, la chromatographie sur colonne d'alumine neutre Merck du composé F 105° permet d'isoler quelques milligrammes, fondant à 125° et de formule brute $(C_nH_{n-1})_x$ avec $7 \leq n \leq 9$. La comparaison des spectres ultraviolets et l'épreuve de mélange montrent qu'il s'agit de trans-stilbène $(C_7H_6)_2$, F 125°, λ_{max} : 2 950 Å [10].

L'alcool F 110° chromatographié sur alumine neutre Merck se révèle lui aussi composé d'un alcool vitreux identique en ses dérivés à l'alcool issu de la cétone F 52°, de stilbène, et d'une faible quantité d'une troisième substance F 137°.

Inversement, la synthèse du corps F 105° a été aisément réalisée à partir de la cétone F 52° et de stilbène; il en a été de même de la synthèse de l'alcool F 110° à partir de l'alcool vitreux et du stilbène. Cette dernière expérience fournit également la substance F 137° isolée par chromatographie de l'alcool cristallisé.

Deux questions au moins se posent :

1° d'où vient le stilbène ? Sa formation à partir de chlorure de benzyle en présence de sodium ou d'un dérivé sodé, par dissociation de l'halogénure d'alcoyle en alcoylidène $C_6H_5.CH$: et hydracide et recombinaison

en dialcoylidène a été signalée par Nef ([11]) et réalisée par Acree ([12]) sous l'influence du phénylsodium, puis par Mme Ramart-Lucas ([13]) dans la préparation du dibenzyle par action du sodium ou du magnésium sur le chlorure de benzyle pur. La génération de stilbène dans la benzylation de la cyclohexanone soit par l'amidure de sodium, soit par l'amylate tertiaire de sodium, est donc normale;

2° quel est le mode d'association de ce carbure éthylénique avec les 2-2.dibenzylcyclohexanone et -hexanol-1 dans les substances cristallisées F 105° (cétone) et F 110° (alcool) ?

La propriété d'association du stilbène avec des molécules aromatiques ou non (*s*-trinitrobenzène, dibenzyle, anhydride maléique, chloranil, $FeCl_3$, $TiCl_4$, etc.) même pour une très faible quantité de ce carbure, au moins dans certains cas ([13]), a été reconnue par de nombreux auteurs ([14]), la possibilité de combinaison avec des molécules telles que cétones ou alcools non aromatiques n'étant pas exclue. Le type des forces intermoléculaires qui existent entre les constituants des composés d'addition, quoique fort étudié, est encore controversé ([15]). Seule une étude spectrophotométrique et thermodynamique complète du complexe stable : 2-2.dibenzylcyclohexanone-1, stilbène, F 105°, d'une stœchiométrie rarement rencontrée, permettra de jeter quelque lumière sur la nature des liaisons de ses composants.

Ces recherches se poursuivent.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

([1]) R. Cornubert et C. Borrel, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 45, 1929, p. 1160.

([2]) R. Cornubert et M. De Demo, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1656.

([3]) R. Cornubert, P. Anziani, M. Descharmes et Mme Lafont, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 20, 1953, p. 816.

([4]) R. Cornubert et A. Maurel, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 49, 1931, p. 1512.

([5]) R. Cornubert et A. Maurel, *Ibid.*; R. Cornubert et G. Sarkis, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 2, 1935, p. 204.

([6]) R. Cornubert et G. Morelle, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1409.

([7]) *Voir*, par exemple : J. M. Conia, C. Névot et P. Gosselin, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1511.

([8]) R. Cornubert, P. Anziani, M. André, M. De Demo et G. Morelle, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 10, 1943, p. 561.

([9]) *Voir* R. Cornubert, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 5, 1938, p. 511; R. Cornubert, R. Delmas, S. Monteil et J. Viriot, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 820; R. Cornubert, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 42.

([10]) Braude, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1902.

([11]) Nef, *Lieb. Ann.*, 298, p. 250.

([12]) Acree, *Amer. Chem. J.*, 29, 1903, p. 593.

([13]) Mme Ramart-Lucas, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 53.

([14]) *Voir* l'article de L. J. Andrews dans *Chem. Rev.*, 54, 1954, p. 713.

([15]) Mc Glynn, *Chem. Rev.*, 58, 1958, p. 1113.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

MINÉRALOGIE. — *Sur la formation par voie thermique de phosphocristobalite et de phosphotridymite à partir de phosphate neutre d'aluminium précipité.* Note (*) de MM. **Marcel Orliac** et **Jean Papailhau**, présentée par M. Jean Wyart.

En présence de chlorures de sodium, de potassium et de lithium et sous l'action de l'élévation de température, l'orthophosphate d'aluminium cristallise à l'état de phosphocristobalite et de phosphotridymite. Le passage de l'état amorphe à la phosphocristobalite se fait en deux étapes par l'intermédiaire d'un état cristallisé correspondant à une organisation préférentielle des atomes sur les plans de plus forte densité réticulaire.

De même que nous avons examiné l'action minéralisatrice des carbonates et fluorures de sodium, de potassium et de lithium sur la cristallisation par voie thermique de l'orthophosphate d'aluminium précipité [(1), (2)], nous étudions par les mêmes méthodes (analyse thermique différentielle, contrôle par diagrammes de poudres aux rayons X) le rôle des chlorures de sodium, de potassium et de lithium.

En présence de NaCl, l'orthophosphate d'aluminium $AlPO_4$ cristallise d'abord en phosphocristobalite qui se transforme ensuite, sous l'action de l'élévation de température, en phosphotridymite. Les rayons X montrent, à 1 000°C, un mélange contenant essentiellement de la phosphocristobalite et d'autant plus de phosphotridymite que le taux de minéralisateur devient plus important. Pour des taux de minéralisateur inférieurs à 3 %, on ne distingue sur la courbe d'A. T. D. (3) qu'un seul crochet exothermique marquant la cristallisation de $AlPO_4$. Au contraire, pour des concentrations en minéralisateur supérieures à 3 %, existent deux crochets exothermiques correspondant à deux étapes bien distinctes de la cristallisation; tout d'abord, une préorganisation des atomes suivant les plans de plus forte densité réticulaire [plans (100)] puis formation du réseau complet de la phosphocristobalite. En outre, l'addition progressive de minéralisateur provoque un abaissement très rapide de la température de la première réaction de cristallisation qui se stabilise vers 710°C dès qu'on dépasse un taux de 5 % de NaCl. Par contre, la deuxième réaction se situe à température sensiblement constante (785°C). Entre 1 000 et 1 200°C, la phosphotridymite se transforme à nouveau en phosphocristobalite, variété stable au-dessus de 1 025°C; comme l'addition de minéralisateur augmente cette vitesse de transformation à 1 200°C, la quantité de phosphotridymite diminue à mesure que le taux de minéralisateur devient plus important. Dès qu'on dépasse un taux de 8 % NaCl, les diagrammes de poudre montrent une phosphocristobalite sensiblement pure.

En présence de chlorure de potassium, on obtient aisément la phosphotridymite. Pour des taux de minéralisateur inférieurs à 4 %, la courbe

d'A. T. D. ne présente qu'un seul crochet exothermique et l'on obtient, à 1 200°C, un mélange de phosphocristobalite et de phosphotridymite. Pour des taux de minéralisateur plus élevés, la cristallisation s'opère en deux étapes distinctes, comme en présence de NaCl; les rayons X montrent que le processus de cristallisation est le même, l'abaissement de la température de cristallisation dû à l'addition de minéralisateur étant toutefois, beaucoup moins marqué. La phosphotridymite se forme ensuite rapidement et subsiste entre 1 025 et 1 200°C, domaine de stabilité de la phosphocristobalite. D'autre part, les rayons X indiquent que, à 1 200°C, la phosphotridymite est pratiquement exempte de phosphocristobalite dès que le taux de minéralisateur est supérieur à 4 % : il semble donc que la vitesse de transformation phosphotridymite → phosphocristobalite soit très faible, même en présence de KCl.

En présence de chlorure de lithium, l'orthophosphate d'aluminium cristallise d'une manière plus complexe pour donner, à 1 200°C, un mélange contenant une forte proportion de phosphotridymite et de phosphocristobalite. Par addition de minéralisateur, la température de cristallisation s'abaisse très rapidement et se stabilise vers 510°C dès que le taux de LiCl dépasse 5 %. Pour des taux de minéralisateur inférieurs à 2 % l'orthophosphate d'aluminium cristallise à l'état de phosphocristobalite (un seul crochet exothermique sur la courbe d'A. T. D.) qui se transforme ensuite en phosphotridymite sous l'action de l'élévation de température. Au-dessus de 2 % de LiCl, la courbe d'A. T. D. indique trois réactions que les diagrammes de poudre permettent de préciser. Les deux premières marquent la cristallisation de $AlPO_4$ en deux étapes : il se forme d'abord la phosphocristobalite (comme nous l'avons observé en présence de NaCl et KCl) qui se transforme ensuite progressivement en phosphotridymite. La troisième réaction, à 780°C environ, traduit la fusion d'un composé résultant de l'action de LiCl sur $AlPO_4$. Entre cette température et 1 200°C, les diagrammes de rayons X présentent essentiellement les raies de la phosphocristobalite et de la phosphotridymite ainsi que celles d'une phase cristallisée inconnue. Nous avons obtenu des diagrammes de poudres analogues en effectuant l'A. T. D. d'un échantillon d'amblygonite, ce qui permet d'identifier cette phase cristallisée inconnue comme un produit de décomposition thermique d'une « chloroamblygonite » formée à basse température.

Les courbes donnant les températures de cristallisation en fonction du taux de NaCl ou de LiCl sont de même type et montrent que, au-delà d'un certain taux de minéralisateur (5 % NaCl et 3 % LiCl), l'addition de ce dernier est pratiquement inefficace sur l'abaissement des températures de cristallisation. Les réactions ont lieu à des températures nettement inférieures à la température de fusion du minéralisateur (801°C pour NaCl, 613°C pour LiCl) ce qui permet de conclure à des réactions à l'état solide. En présence de KCl, au contraire, l'abaissement des tempé-

ratures de cristallisation est continu et ces températures sont, pour la plupart, supérieures à la température de fusion du minéralisateur (776°C); ClK paraît agir ici comme un fondant classique.

D'autre part, il apparaît que, pour une température déterminée, les taux de minéralisateurs nécessaires pour provoquer la cristallisation de $AlPO_4$ vont en décroissant lorsqu'on passe de KCl au NaCl puis au LiCl; nous avions trouvé des résultats analogues en étudiant l'action des fluorures homologues.

Enfin, on remarquera que, si en présence de NaCl, KCl ou LiCl, la cristallisation de $AlPO_4$ précipité s'effectue en deux étapes distinctes dès que le taux de minéralisateur est supérieur à 2 % environ, il n'en est pas de même avec les fluorures correspondants. Par contre, le gel de silice cristallise également en deux étapes en présence de NaF, KF ou LiF (4).

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2336.

(2) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1191.

(3) A. T. D., analyse thermique différentielle.

(4) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1443.

(*Laboratoire de Minéralogie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

MINÉRALOGIE. — *Sur la présence d'une argile « chlorite-montmorillonite » à interstratification régulière dans le Trias supérieur (Keuper) des environs de Saint-Affrique.* Note (*) de M. **Pierre Maurel**, présentée par M. Jean Wyart.

Les argiles bariolées constituant le Keuper des environs de Saint-Affrique renferment à tous les niveaux, associées à une illite, des quantités variables d'un minéral phylliteux formé de couches régulièrement alternées chlorite-montmorillonite. On donne les caractères minéralogiques principaux de ce minéral.

A l'occasion d'une étude minéralogique des formations argileuses de la région de Saint-Affrique, nous avons examiné les différents niveaux du Trias et, en particulier ceux du Trias supérieur (Keuper).

Cet étage montre l'aspect classique caractéristique du Trias à faciès germanique : alternances de minces lits argileux de teintes bariolées, le plus souvent brun lie-de-vin à bleu vert, se répétant pendant toute l'épaisseur de la série qui, à cet endroit, atteint une trentaine de mètres. A la calcite, qui est le carbonate dominant, s'ajoutent très fréquemment des quantités parfois importantes de dolomie. Il y a partout du quartz, en moyenne 10 %, et des débris de feldspaths comme le montrent l'observation en lames minces et les diffractogrammes de rayons X.

Le gypse est localisé dans certains niveaux nettement délimités. Toujours saccharoïde, il se présente en bancs compacts de quelques décimètres à quelques mètres de puissance, ou bien il forme des filonnets ou des granules dans une argile gris verdâtre contenant également quartz, calcite et feldspaths.

La composition de la fraction argileuse de toutes les roches constituant les différents niveaux du Keuper est partout la même. A côté d'une illite, existe un deuxième minéral qui a retenu notre attention et dont nous allons donner les principaux caractères.

Nous avons groupé dans la figure 1 les diffractogrammes obtenus, pour les petits angles de Bragg, à partir de préparations orientées.

— Sur l'échantillon naturel (*fig.* 1 *a*) on reconnaît, à côté de la réflexion principale de l'illite, $d(001) = 10$ Å, deux autres raies, l'une à 14,9 Å, l'autre assez large, voisine de 7,15 Å.

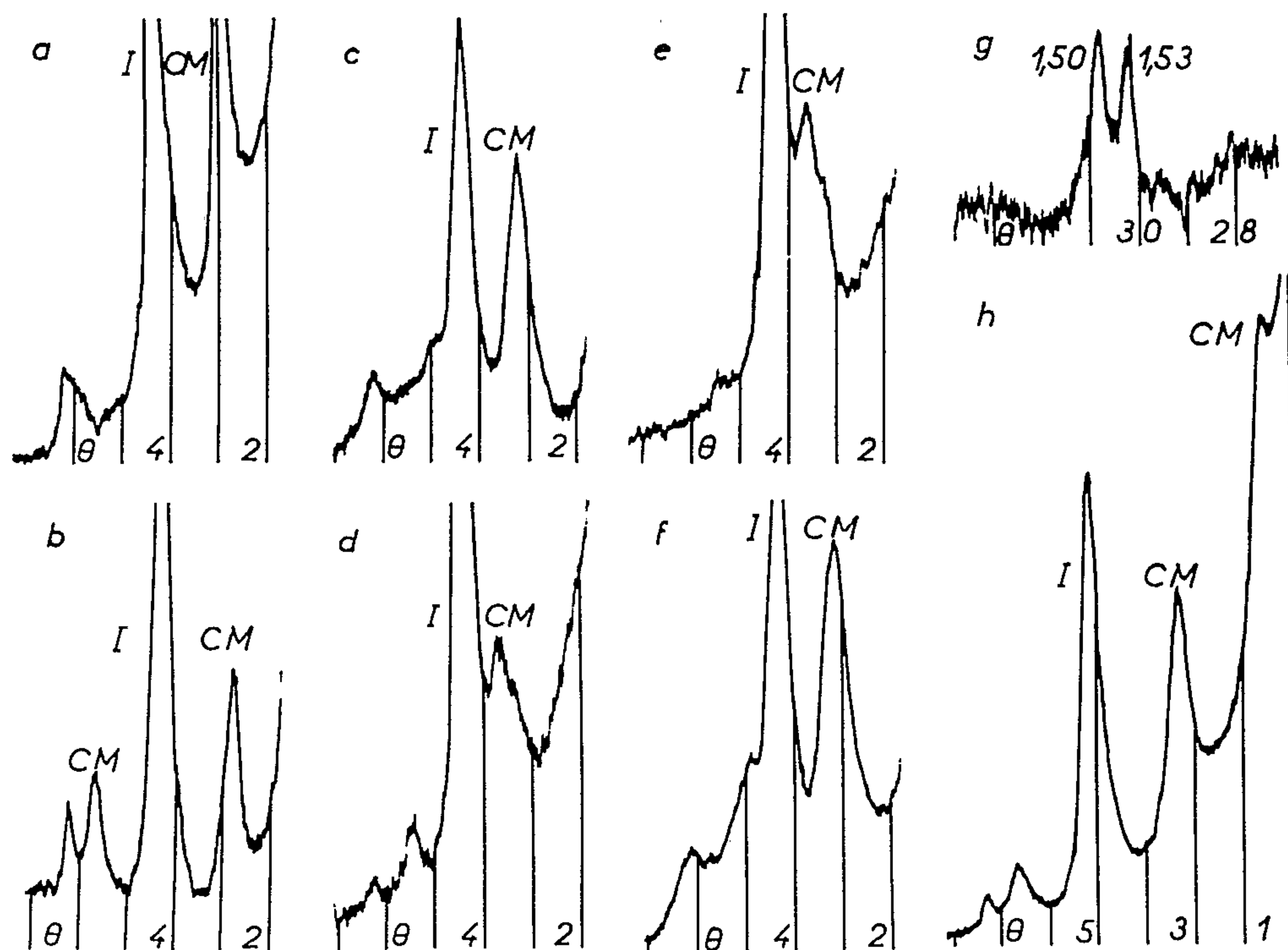
— Un traitement à l'éthylène-glycol produit une dilatation des feuillets dont l'écartement passe de 14,9 à 15,5 Å. Il y a en même temps dédoublement de la raie à 7,15 Å par apparition d'une réflexion à 7,75 Å (*fig.* 1 *b*).

— Les chauffages successifs à 200, 500 et 600° (*fig.* 1 *c*, *d* et *e*) provoquent un rapprochement des plans réticulaires dont l'espacement varie de 13,7 Å à 200°, à 12,1 Å à 500 et 600°. A cette température, ne subsistent plus que la réflexion (001) de l'illite à 10 Å et une raie nette à 12 Å.

— Un traitement au nitrate d'ammonium (*fig.* 1 *f*) ne produit qu'un léger tassement des feuillets, faisant passer l'écartement à 13,6 Å. On sait

que ce traitement a pour effet de remplacer les cations situés entre les feuillets par des ions ammoniums anhydres, de plus petit volume. Ce critère permet une identification sûre des vermiculites, et montre, dans notre cas, l'absence de ce minéral.

On peut rendre compte des propriétés précédentes par l'existence d'une phyllite formée de couches régulièrement alternées chlorite-montmorillonite. Pour un minéral de ce type, l'espacement réticulaire de la réflexion du



Diffractogrammes (Cu K_α) de préparations orientées.

I, illite; CM, interstratifié régulier chlorite-montmorillonite. *a*, échantillon naturel; *b*, traitement à l'éthylène-glycol; *c*, chauffage à 200° pendant 1 h; *d*, chauffage à 500° nant 1 h; *e*, chauffage à 600° pendant 1 h; *f*, traitement au nitrate d'ammonium; *g*, diffractogramme de poudre; *h*, traitement à l'éthylène-glycol montrant la réflexion à 32 Å (Co K_α) (θ = 1,7).

premier ordre doit être voisin de la somme des distances *d* (001) correspondant à une chlorite (14,2 Å environ) et à une montmorillonite. En particulier, après l'action de l'éthylène-glycol, on doit trouver une réflexion proche de $14,2 + 17,8 = 32$ Å. Pour faire apparaître cette raie nous avons dû utiliser des conditions opératoires particulières, en utilisant notamment le rayonnement K_α du cobalt (*fig.* 1 *h*). Les raies observées précédemment à 15,5 et 7,75 Å apparaissent alors comme étant les ordres successifs (002) et (003). La petite réflexion à 7,15 Å qu'on observe sur les diffractogrammes des figures précédentes et qui n'appartient ni à l'illite ni à l'inter-

stratifié régulier peut être vraisemblablement attribuée à la raie (002) d'une faible quantité de chlorite.

— Sur le diffractogramme de poudre (*fig.* 1 g) existent deux réflexions (060) l'une à 1,50 Å qui prouve l'existence d'une phyllite dioctaédrique et que nous attribuons à l'illite, l'autre à 1,53 Å caractérisant un minéral argileux trioctaédrique et que nous rapportons à l'interstratifié régulier.

Examiné en microscopie électronique, ce minéral n'a pas montré de formes typiques. Par contre, l'analyse chimique révèle une forte teneur en magnésium.

Il ne paraît pas douteux que ce minéral représente un cas très net de néoformation. Le niveau dans lequel on le trouve est inclus dans une suite stratigraphique qui ne renferme que des argiles illitiques quartzeuses (Trias inférieur) ou carbonatées (Rhétien).

Dans les milieux où la sédimentation est de caractère chimique, la présence de minéraux interstratifiés, ou le développement de phyllites rarement trouvées ailleurs en quantité importante, est un fait général. C'est en particulier dans les argiles du Keuper de Zaiserweiheir (Allemagne) que Lippman (1954) (1) a décrit la corrensite, interstratifié régulier chlorite-chlorite gonflante. De même, dans les argiles gypseuses du Trias pyrénéen, A. Roméro, C. Ruppli et G. Sabatier (1961) (2) ont montré qu'une chlorite magnésienne constituait la masse principale de la fraction argileuse.

Signalons enfin qu'une interstratification du même type que celle décrite ici a déjà été signalée plusieurs fois, notamment par Earley, Brindley, Mc Veagh et Van den Heuvel (1956) (3) dans des argiles du Permien de l'Ouest du Texas, puis par Siat, Wey et Weil (1959) (4) dans des argiles filoniennes.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) F. LIPPMAN, *Heidelberger Beitr. Miner. Petrogr. Dtsch.*, 4, 1954, p. 130.

(2) A. ROMERO, C. RUPPLI et G. SABATIER, *Bull. Soc. franç. Miner. Crist.*, 84, 1961, p. 404.

(3) EARLEY, BRINDLEY, MC VEAGH et VAN DEN HEUVEL, *Amer. Min.*, 41, 1956, p. 258.

(4) A. SIAT, R. WEY et WEIL, *Bull. Soc. franç. Miner. Crist.*, 82, 1961, p. 402.

(Laboratoire de Minéralogie, 16, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

MINÉRALOGIE. — *Altération du quartz et formation d'antigorite.* Note (*) de Mlle **Simonne Caillère**, M. **Stéphane Hénin** et Mme **Huguette Besson**, présentée par M. Jean Wyart.

La nouvelle méthode de préparation des argiles à partir de gels [(1), (2)] peut être généralisée en leur substituant des minéraux quelconques.

Il y a là un procédé qui permet d'éprouver l'altérabilité d'un minéral dans des conditions choisies. C'est ce qui ressort des résultats que nous allons relater dans cette Note.

Afin de rendre le fait démonstratif nous avons utilisé le quartz, considéré comme résistant à l'agressivité des facteurs susceptibles d'intervenir dans le milieu naturel, et un matériel qui ne puisse pas fournir de silice. Dans ce but nous avons choisi des récipients en matière plastique supportant des températures de l'ordre de 100°, l'opération s'effectuant au voisinage de l'ébullition.

Dans de tels récipients d'une contenance de 2 l, on introduit une quantité connue de quartz, ce minéral provenait soit de Saint-Paul-la-Roche, soit de Norvège. Le premier a été choisi à cause de ses nombreux clivages (3) et le second en raison de sa pureté, puisqu'il est utilisé par les physiologistes pour mettre en évidence les phénomènes de carence sur les végétaux.

Les minéraux de ces deux origines ont été broyés et calibrés de manière à obtenir des particules de diamètres compris entre 0,45 et 0,99 mm pour le quartz de Norvège et entre 0,1 et 0,3 mm pour celui de Saint-Paul.

Les particules les plus fines restées dans ces fractions ont été extraites par sédimentation après agitation dans l'eau.

Nous avons utilisé 4 g du quartz de Saint-Paul et 50 g du quartz de Norvège. Ces prises d'essai ont été immergées dans des flacons remplis d'une solution d'acétate de magnésium N/10 : ce cation s'étant montré particulièrement apte aux synthèses au cours de nos essais antérieurs. Le choix de ce sel permet d'obtenir au bout de quelque temps une solution dont le pH (6,6) est relativement stable. Une hydrolyse lente se produit, libérant $Mg(OH_2)$.

Après être restés deux mois à l'ébullition au bain de sable, les récipients ont été refroidis, puis on a séparé la solution surnageante qui était nettement trouble. Celle-ci a été abandonnée à la décantation. Le dépôt restant dans le flacon a été repris par l'eau distillée, agité vigoureusement et les suspensions ainsi obtenues ont été décantées et abandonnées à la sédimentation. L'extraction a été poursuivie jusqu'à obtention d'un liquide presque clair.

Les différentes fractions recueillies ont été soumises à l'examen à l'aide des rayons X qui a mis en évidence la présence d'une phyllite dont toutes les réflexions correspondent aux raies les plus intenses de l'antigorite associée à des proportions variables de quartz.

Les lots les plus abondants ont fait, en outre, l'objet d'une analyse thermopondérale. Leurs diagrammes montrent un départ d'eau hygroscopique atteignant 9 à 10 % suivi vers 410° d'un dégagement d'eau de constitution s'étalant jusque vers 800° bien que la plus grande partie de l'eau s'échappe au-dessus de 600°. Ce comportement est nettement différent de celui d'un coprécipité de silice et de magnésie et de celui d'une brucite préparée par précipitation à la soude d'une solution de Cl_2Mg à l'ébullition. Par contre, il se rapproche de celui d'une antigorite naturelle.

L'analyse chimique a été effectuée sur deux produits obtenus à partir de chacun des quartz. Elle a été réalisée par attaque à l'acide chlorhydrique bouillant, ce qui a permis d'extraire le magnésium alors que la silice était insolubilisée avec du quartz non encore attaqué.

La silice colloïdale provenant de cette insolubilisation a été mise en solution par traitement à l'ébullition avec une solution concentrée de carbonate de soude, puis dosée. Le résidu de quartz a, d'autre part, été pesé. On obtient les résultats suivants ramenés à 100, la perte d'eau ayant nécessairement été déterminée sur une autre prise d'essai.

	Produit obtenu à partir du quartz	
Composition.	de Saint-Paul.	de Norvège.
Quartz	15,6	3,8
Silice	41,7	48,6
MgO	42,7	47,6

Ces analyses montrent que le minéral de Saint-Paul est beaucoup plus altérable probablement à cause de la plus grande finesse des grains soumis à l'expérience, et peut-être aussi à cause de sa texture initiale; il fournit en effet une quantité de phyllite du même ordre de grandeur que le quartz de Norvège, alors que les quantités utilisées variaient dans la proportion de 1 à 12,5.

Les rapports SiO_2/MgO sont presque théoriques dans les deux cas. Cet aspect est plus favorable que le résultat réel, tel qu'il apparaît à l'examen des courbes thermopondérales. En effet, si l'on prend les pertes d'eau au-dessus de 410° on est conduit à admettre que 70 % environ du silicate a une structure à peu près normale. D'ailleurs, l'examen des diagrammes de rayons X des produits chauffés à cette température ne présente qu'un léger affaiblissement de l'intensité des raies.

Il est donc certain que les quartz soumis à nos conditions expérimentales se sont, d'une part, légèrement pulvérisés et ont, d'autre part, libéré la silice nécessaire à la formation d'une antigorite. Celle-ci quoique en très fins cristaux, a une constitution voisine de celle d'un minéral normal.

L'examen microscopique des fragments de quartz, après cette attaque, révèle qu'ils conservent encore des angles assez vifs, mais qu'ils sont généralement fissurés et que les arêtes se caractérisent par une très fine dentelure, décelant la corrosion dont ils ont été l'objet.

En conclusion, la méthode utilisée paraît bien permettre une évaluation de l'altérabilité de l'échantillon suivant sa nature et sa texture. Dans ce cas particulier, elle montre qu'en dépit de sa réputation de minéral peu soluble, le quartz peut donner naissance, à basse température, à des minéraux phylliteux, par simple contact avec une solution saline convenable.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) S. Hénin, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 225.

(2) S. Caillère, J. Estéoule et S. Hénin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2380.

(3) F. Kraut et J. Gandillot, *Bull. Soc. franç. Min.*, 76, 1953, p. XLIII.

(*Laboratoire de Minéralogie du Muséum National d'Histoire naturelle.*)

MINÉRALOGIE. — *A propos du nickel dans les latérites nickélifères de la Nouvelle-Calédonie.* Note (*) de M. **Pierre-Jean Combes**, présentée par M. Jean Wyart.

Il existe en Nouvelle-Calédonie des réserves considérables de latérites nickélifères contenant moins de 2 % de nickel. On a longtemps essayé de concentrer ce minerai par des traitements physiques qui s'avérèrent fort décevants. En effet, on ne connaissait pas la forme sous laquelle se trouvait le nickel.

Dès 1947 J. Avias avait découvert, dans une latérite de la région de Pourina, une concentration accidentelle très finement pulvérulente essentiellement faite d'une antigorite nickélifère en fragments extrêmement petits, dont les dimensions sont en moyenne de quelques microns ([1]).

Par ailleurs, il se trouve que dans les latérites nickélifères que nous avons étudiées, le nickel se présente surtout concentré dans les granulométries inférieures à 74 μ. Dans certains échantillons, la fraction 0-74 μ peut même contenir jusqu'à 94,5 % du nickel total.

En partant de ces faits, on pouvait raisonnablement établir l'hypothèse de travail suivante : le nickel dans les latérites nickélifères serait dû à la présence d'une antigorite nickélifère type Pourina. La concentration du nickel dans les parties fines des latérites nickélifères semblerait alors normale si ce nickel se trouvait dans une antigorite nickélifère en très petits fragments, identiques à ceux trouvés ailleurs en concentration accidentelle.

Sur la proposition de J. Avias, le but à atteindre fut alors d'essayer de déterminer si l'on retrouvait de l'antigorite dans les fractions des latérites nickélifères de granulométrie inférieure à 74 μ. Les études furent conduites à l'élutriateur-centrifugateur Bahco qui permet d'effectuer de nombreuses coupures entre 0 et 74 μ.

Un premier résultat est qu'une antigorite existe effectivement concentrée dans les fractions de granulométrie inférieure à 16 μ. La fraction 0-4,6 μ contient à elle seule plus de 40 % en poids de l'échantillon étudié, correspondant à près de 45 % de nickel total; c'est cette fraction qui semble être plus riche en antigorite.

Un deuxième résultat particulièrement important est que, malgré la concentration en antigorite au-dessous de 16 μ, on constate dans toutes les fractions séparées entre 0 et 74 μ une uniformité relative des teneurs en nickel même au-dessus de 16 μ où l'on n'observe plus d'antigorite. La présence d'antigorite entre 0 et 4,6 μ n'entraîne qu'une augmentation des teneurs tout à fait négligeable.

Ce dernier résultat vient ainsi infirmer l'hypothèse de travail qui avait été adoptée. L'antigorite qu'on a observée est probablement nickélifère

comme celle de Pourina, mais sa présence ne provoque que de très faibles variations dans les teneurs. Elle n'est donc pas le véhicule majeur du nickel puisque cet élément se retrouve partout, même là où il n'y a plus d'antigorite.

D'autre part, l'étude minéralogique des différentes fractions granulométriques dans les limites 0-74 μ montre que le seul minerai présent partout en proportions massives — et en particulier au-dessus de 16 μ — est la gœthite. Cela nous semble démontrer que *seule la gœthite peut être le véhicule du nickel*; cet élément remplaçant probablement en partie le fer dans le réseau de cet hydroxyde. D'autres minéraux nickélifères comme l'antigorite ne doivent être considérés que comme des véhicules secondaires par rapport à la gœthite.

(*) Séance du 17 décembre 1962.
(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3197.

(Institut de Géologie, Faculté des Sciences de Montpellier.)

GÉOLOGIE. — *Observations préliminaires sur la géologie de la région Macedo de Cavaleiros-Mogadouro-Morais (Tras-os-Montes, Portugal).* Note (*) de M. **Pierre-Marc Anthonioz**, transmise par M. Pierre Pruvost

Remarques générales sur le complexe métamorphique et éruptif ultrabasique des environs de Macedo de Cavaleiros (Portugal du Nord). Cette unité géologique constitue un axe synclinal de direction Nord-Nord-Ouest-Sud-Sud-Est et repose en condition anormale sur du Silurien peu ou pas métamorphique. L'origine des gneiss œillés associés à cet ensemble reste encore imprécisée.

Le secteur géographique Macedo de Cavaleiros-Mogadouro-Morais (province du Tras-os-Montes, Portugal septentrional) n'a pas fait jusqu'ici l'objet d'une étude géologique d'ensemble et détaillée. Il correspond à une petite unité structurale essentiellement composée de roches métamorphiques et éruptives ultrabasiques en superposition anormale sur un Silurien au plus très faiblement métamorphique. L'origine des gneiss œillés associés à ce complexe n'a pu encore être établie.

Les formations métamorphiques ont été conservées à la faveur d'un synclinal d'axe Nord-Nord-Ouest - Sud-Sud-Est et se prolongent vers le Nord en Galice espagnole avec des caractères voisins de ceux qu'elles ont en territoire portugais.

Les roches métamorphiques les plus fréquentes sont des schistes verts et des amphibolites.

Les faciès de schistes verts sont assez variés. Certains sont d'un grain fin et montrent de grandes lamelles micacées obliques sur le plan de schistosité. D'autres ont un grain plus gros et possèdent des lits feldspathiques très visibles. Au cœur de cette série, il est possible de suivre des niveaux d'amphibolite de nature variable : les unes sont noires, très dures et à grains fins; d'autres sont d'un grain plus grossier et sont constituées de lits de feldspath et d'épidote et de lits d'amphiboles en gros cristaux. Ces horizons, de faible puissance, sont continus sur de grandes distances. Du sommet à la base des schistes verts s'observe une augmentation de la cristallinité marquée par le développement de baguettes d'amphibole disposées en tous sens dans les plans de schistosité.

Le faciès amphibolitique le plus répandu est une amphibolite noire à feldspath peu visible.

A l'intérieur de cette formation existent également des horizons à grain grossier : localement des quartzites et des micaschistes à grenats prennent une certaine importance. Toutes ces couches reposent sur des schistes à séricite et des schistes lie-de-vin à lentilles de calcaire et phtanites interstratifiés.

La présence de lentilles d'exsudation est très générale : lentilles de quartz dans les séricitoschistes, de feldspaths avec un peu de quartz dans les schistes verts et les amphibolites, de pegmatites dans les micaschistes à grenats.

Les formations éruptives rencontrées dans cette région sont des masses de péridotites serpentinisées. Elles sont disposées en feuillets inclinés intercalés dans les amphibolites. A l'échelle de l'affleurement comme à celle des massifs, il y a concordance générale entre les massifs et les roches encaissantes, mais à l'échelle hectométrique une certaine discordance se manifeste. En de nombreux points, la bordure des massifs est constituée de talcschistes, schistes à chlorite, à actinote, à grenats, dus à un rétrométamorphisme (A. Harker, 1960) (1).

Les gneiss œillés ont des caractères mixtes de roches métamorphiques et de roches éruptives. Le faciès le plus fréquent est celui d'un gneiss dans lequel les yeux feldspathiques, parfois de grosse taille, forment l'essentiel de la roche et sont cimentés par une association de quartz, feldspath et mica. La schistosité est toujours très apparente. Parfois, les yeux deviennent rares et l'ensemble prend l'aspect d'un micaschiste à grain fin. Au point de vue gisement; ces gneiss sont interstratifiés entre un mur d'amphibolites et un toit de quartzites et micaschistes à grenats. Ces caractères les rapprochent des roches métamorphiques. Cependant, il existe des passages dans lesquels les yeux feldspathiques ont disparu et où quartz, feldspath et mica sont tous à peu près isométriques et sont grossièrement orientés. La roche offre alors l'aspect d'un granite à gros grain et légèrement feuilleté. Un terme de transition avec le faciès courant est représenté par le même granite avec, en plus, des yeux feldspathiques. D'autre part, ces gneiss enserrent des enclaves d'amphibolite — d'une puissance de plusieurs mètres — et de serpentine. Les enclaves amphibolitiques sont concordantes avec les gneiss et ne montrent pas de traces d'écrasement. Les caractères énoncés précédement sont donc plutôt ceux de roches éruptives.

Schistes verts et amphibolites sont strictement concordants. Le passage se fait de façon rapide mais progressive. Les schistes verts, à leur toit, passent aux séricitoschistes, mais la concordance n'est pas parfaite entre ces deux formations. En certains points, les séricitoschistes sont directement en contact avec les amphibolites et une forte discordance existe entre ces deux types de roche.

Les amphibolites forment une vaste cuvette dans laquelle sont intercalées les serpentines. La disposition de celles-ci est particulière : il existe une masse principale en forme d'arc à convexité tournée vers le Nord; au Sud de cet arc, un chapelet de lentilles est disséminé dans les amphibolites. Suivant les conclusions de F. J. Turner et J. Verhoogen (2), les observations faites sur les serpentines de cette région du Tras-os-Montes (disposition en lentilles

ou feuillets inclinés intercalés dans une roche encaissante fortement plissée, discordance à petite échelle, présence de schistes magnésiens sur la bordure, association à des sédiments géosynclinaux), sont très caractéristiques des intrusions de roches ultrabasiques en relation avec le métamorphisme régional, ces intrusions se situant au premier stade de déformation qui précède l'orogénèse.

Les gneiss œillés forment une couche d'épaisseur variable (cinquante à plusieurs centaines de mètres) qui sépare les amphibolites situés à leur mur des quartzites et micaschistes à grenats de leur toit. Très souvent, le contact entre amphibolites et gneiss œillés se fait par l'intermédiaire d'une zone broyée d'amphibolites dont la puissance peut atteindre 200 m. Parfois, ce broyage n'existe pas et la limite entre les deux formations est alors très floue. Les gneiss pénètrent les amphibolites dans lesquelles ils forment soit des lentilles, soit des rameaux, soit des bandes très contournées. En d'autres sites, le contact est net et la concordance parfaite. Les quartzites et les micaschistes à grenats reposent normalement sur les gneiss œillés et constituent un niveau puissant.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) A. HARKER, *Metamorphism, a study of transformations of rock masses*, Methuen, L.T.D. 1960, p. 306.

(2) F. J. TURNER et J. VERHOOGEN, *Igneous and metamorphic petrology*, New York, 1960, p. 307-310.

(Laboratoires de Géologie
des Facultés des Sciences de Poitiers et de Reims.)

GÉOLOGIE. — *Remarques sur l'évolution de la partie centrale et de la partie occidentale du domaine axial pyrénéen, à la veille de l'orogenèse hercynienne.* Note (*) de MM. **Michel Clin** et **Raymond Mirouse**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Des levés cartographiques détaillés, effectués dans la partie centrale et la partie occidentale de la Zone primaire axiale des Pyrénées, nous conduisent à proposer les éléments d'une esquisse paléogéographique de ces régions, au Dévonien et au Carbonifère, à la veille de l'orogenèse hercynienne.

D'une manière générale, on peut voir les faciès correspondants se distribuer ici en bandes longitudinales, sensiblement parallèles aux directions des structures hercyniennes. Cette distribution s'est manifestée de façon très précoce, puisqu'elle est perceptible dès le Dévonien inférieur.

Ainsi, dans les Pyrénées centrales (M. C.), la série éodévonienne, essentiellement schisteuse dans le Nord de la Zone axiale, est envahie, vers le Sud, par une puissante assise calcaire qui se développe à l'approche de la crête frontalière (massifs du Céciré et du Montségu, dans les Pyrénées luchonnaises; massifs calcaires du « Fond d'Aure », tel le pic d'Aret; massif des Posets, au Sud de la frontière). Cette assise (1) n'apparaît pas dans la vallée de Luchon, vers le Nord; latéralement, par contre, elle est connue depuis le haut Val d'Aran, à l'Est (2), jusqu'au-delà de la vallée du gave de Pau, à l'Ouest (R. M.). Elle repose sur un horizon de schistes satinés, qui la sépare du Gothlandien sous-jacent; elle est constituée d'un ensemble de bancs calcaires à intercalations de schistes et calcschistes, qui atteint plus de 300 m de puissance; une épaisseur comparable de schistes psammitiques la sépare des « calcaires à Polypiers siliceux » sus-jacents (3).

Dans la partie occidentale du bâti axial, une différenciation s'amorce également au Dévonien inférieur. Elle se précise avec le Dévonien moyen qui y est représenté (R. M.), au Sud comme au Nord, par d'importantes formations calcaires à caractère récifal (Gavarnie, Aneu, Laraillé; pic de Navaillo), très différentes des assises de calcaires azoïques, régulièrement stratifiées, à minces intercalations détritiques, qui se sont déposées, à la même époque, sur ce qui est aujourd'hui l'axe médian de l'édifice hercynien (Gèdre, Sousouéou, Sesques). Au début du Dévonien supérieur, la différenciation s'accuse avec l'émersion progressive d'une région correspondant aux hautes vallées d'Aspe et de Brousset. Cette émersion alimente une abondante sédimentation détritique (4) (pélites et grès de Soques, du pic Lariste), tandis que, peu au Nord (aire médiane), se poursuit l'accumulation lente de sédiments rythmiques essentiellement carbonatés et que, plus au Nord encore, se déposent des calcaires zoogènes à Brachiopodes et Goniatites (Gère-Bélesten, pic de Navaillo).

Les Griottes du Dévonien terminal ne nous sont apparues que dans des secteurs d'extension très limitée. Ainsi, dans les Pyrénées centrales, elles existent seulement au Nord du col de Peyresourde; aux environs de ce col, on observe, du Nord vers le Sud, leur décoloration, leur amincissement progressif, puis leur disparition totale. Plus à l'Ouest, ces mêmes formations ne sont connues que suivant d'étroites bandes longitudinales (front septentrional du bâti axial; bordure nord du granite de Cauterets; partie moyenne des vallées d'Aspe et de Brousset, de Lescun à Soques). Il semble donc que leur dépôt ait coïncidé, dans nos régions, avec le maximum de régression de la mer dévonienne qui ne formait plus alors que quelques chenaux résiduels, le long d'aires émergées.

Les variations mises en évidence dans la distribution des dépôts du Carbonifère relèvent du même schéma général.

Ainsi, au col de Peyresourde, succédant aux Griottes du Famennien, viennent des lydiennes, des calcaires à intercalations siliceuses, puis des schistes émeraude et lie-de-vin, passant verticalement à la série de Larbont. Les schistes versicolores dessinent dans la région une bande allongée Est-Ouest, large au plus de quelques kilomètres. Plus au Sud là où, nous l'avons vu, les Griottes ne sont pas représentées, on observe également la disparition des lydiennes. En un point, sur les pentes dominant à l'Est la centrale hydroélectrique de Loudenvielle, ces lydiennes font place à des conglomérats à galets et ciment quartzo-feldspathiques surmontés par les calcaires et schistes versicolores dinantiens.

De la même façon, dans la partie occidentale de la Zone axiale, l'extension des lydiennes semble limitée presque exclusivement aux secteurs, déjà nommés, où existent les Griottes.

Le dessin des aires émergées lors du dépôt des Griottes, selon l'hypothèse qui vient d'être envisagée, serait donc demeuré analogue lors du dépôt des lydiennes. S'il en est bien ainsi, découle de cette hypothèse celle de la localisation première très probablement côtière des gisements de manganèse, dans cette partie des Pyrénées. Les indices ou anciennes exploitations de Cette-Eygun, Sesques, Pombie, Bachebirou-Bergons, Peyresourde et Loudenvielle, ne se trouvent-ils pas en bordure des zones de dépôt des Griottes et des lydiennes, à proximité des aires émergées dont il vient d'être question?

Partant des régions où la fin du Dévonien l'avait vu se confirmer, la mer viséenne, très largement transgressive, a déposé des formations calcaires sur une grande partie des aires précédemment émergées; le Viséen y surmonte différents termes de la série dévonienne (Aneu, haute vallée d'Aspe). Ceci a entraîné, par places, le dépôt de couches marines versicolores (Argelès-Gazost, Pombie, Lescun), résultant peut-être du remaniement de sols résiduels. Sans doute faut-il voir là l'équivalent des couches versicolores connues au même niveau, et à proximité d'une « côte », au

col de Peyresourde et à Vieille-Aure, comme au quartier de Campusterle ([5]) en vallée d'Aure.

La transgression viséenne semble avoir toutefois épargné une bande longitudinale médiane voisine, à l'Ouest du gave de Pau, de l'emplacement actuel des massifs de granite de Cauterets et des Eaux-Chaudes et correspondant, dans les Pyrénées centrales, à la haute chaîne frontalière. Viendront s'accumuler ici, à partir du Westphalien, grès quartzitiques et schistes noirs, en une série apparemment transgressive. Cet épandage est le contrecoup probable de déformations accusées mises en évidence (M. C.) dans les Pyrénées centrales, où ces couches détritiques sont nettement discordantes sur leur substratum (Tuc Salavané, pic des Agudes, Cap de Pales).

Il ressort de ceci qu'au cours des temps dévoniens et carbonifères se sont individualisées, dans cette partie des Pyrénées, un certain nombre d'aires longitudinales, sensiblement parallèles aux structures hercyniennes, et bien distinctes par leurs caractères paléogéographiques.

Nous retiendrons l'existence d'une *région médiane* qu'on peut suivre depuis les Pyrénées centrales (Haute Chaîne) jusqu'à la vallée d'Ossau (environs des Eaux-Chaudes). La série dévonienne, peu différenciée, s'y caractérise fréquemment par l'existence, à sa base, d'importantes intercalations calcaires; elle y est sans doute incomplète à son sommet. Cette région semble avoir été en grande partie épargnée par la transgression viséenne.

En bordure de ce domaine central, des *chenaux marginaux* furent le siège, au Dévonien, d'une sédimentation plus variée, souvent zoogène, et terminée par le dépôt des Griottes. Ici même, au Carbonifère, se déposèrent lydiennes, schistes et phosphates noirs, ou certains de leurs équivalents détritiques littoraux. De là partit la transgression viséenne qui envahit une faible partie du domaine médian et surtout, plus au Nord (front de la Zone axiale, entre Adour et gave d'Ossau) ou plus au Sud (hautes vallées d'Ossau et d'Aspe), des *aires bordières*, dont l'émersion s'était réalisée, de façon apparemment progressive, depuis le Dévonien moyen.

(*) Séance du 17 décembre 1962.
([1]) Assise désignée ici par Bresson sous le nom de « Dalle ».
([2]) W. Kleinsmiede, *Leids. geol. Med.*, D.25, 1960, p. 129-245.
([3]) A. Bresson, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 14, n° 93, 1903, p. 86.
([4]) R. Mirouse, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n° 2, 1960, p. 31-32.
([5]) A. Bresson, *loc. cit.*, 1903, p. 111.

[*Facultés des Sciences (Géologie), de Bordeaux et de Toulouse.*]

GÉOLOGIE. — *Sur la structure géologique de la Kedia Idjil près de Fort-Gouraud (République Islamique de Mauritanie).* Note (*) de M. **Jean-Paul Destombes**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La Kedia Idjil, avec ses importants gîtes de minerais de fer, révèle une structure profondément dissymétrique; le flanc Nord est un synclinal ferrifère, le flanc Sud est le synclinal de la « Brèche ». Un accident majeur, anticlinal-faille, sépare ces deux dispositifs. L'orogenèse, antérieure au Cambrien (ou à l'Infracambrien) est unique, sans mouvements tangentiels notables.

Le Précambrien de Mauritanie est formé de gneiss et de différentes roches métamorphiques redressées, sous une couverture horizontale, visible localement, d'âge Cambrien ou Infracambrien (Blanchot, 1955) [1].

Dans cette série précambrienne s'insèrent, au Nord du parallèle de Char (21° 5), des itabirites ou quartzites ferrugineux, dont la position stratigraphique n'est pas entièrement définie dans la région de Fort-Gouraud. Quoi qu'il en soit, ces quartzites ferrugineux affleurent en disposition synclinale (J.-P. Destombes et H. Plote, 1962) [2] et c'est un de ces dispositifs, en synclinorium complexe, qui constitue l'essentiel de la structure de la Kedia Idjil.

Cette montagne s'étend, à l'Est de Fort-Gouraud, sur une longueur d'environ 25 km, d'Ouest en Est et de 10 km du Nord au Sud. Elle culmine à l'altitude de 800 m, soit à 500 m environ au-dessus des rags régionaux. Son extrémité Sud-Est est recouverte par les plateaux emboîtés du Cambrien (ou de l'Infracambrien) subhorizontal : bordure occidentale du grand synclinal paléozoïque de Taoudéni. Vers l'Ouest, l'axe du dispositif « synclinal » remonte fortement en hauteur, et les différentes formations s'effilent pour se relier en direction au chaînon synclinal de l'Atomaï.

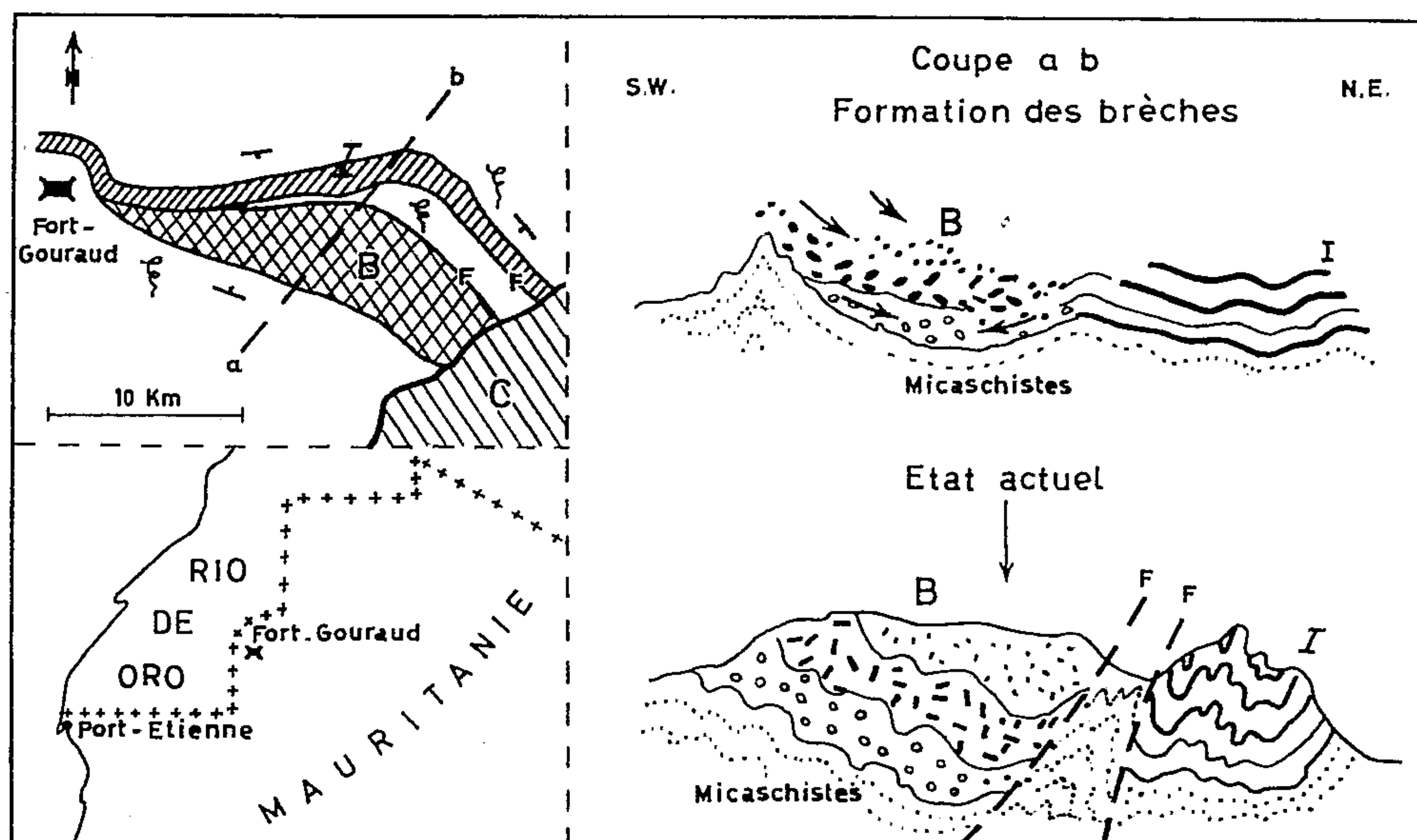
On peut schématiser de la façon suivante, la composition des deux flancs de la montagne d'Idjil :

— Au Nord, des micaschistes à biotite, à pendages modérés vers le Sud, supportent en concordance la série du complexe des quartzites ferrugineux. Cette série, puissante d'environ 300 m, est une succession d'itabirites de plus en plus riches en hématite quand on va vers le haut de la série. Les intercalations quartzitiques diminuent d'épaisseur vers le sommet où la teneur totale en hématite peut atteindre 50 %. Un niveau moyen, repère statigraphique précieux, est caractérisé par une forte teneur en jaspes colorés. Le minerai est recherché dans les anses synclinales de ce flanc Nord, où les itabirites riches ont été désilicifiées (J. P. Spindler).

— Au Sud, des micaschistes semblables à ceux du flanc Nord supportent, également en concordance, la « Brèche d'Idjil » fortement pentée au Nord.

Une série de coupes méridiennes, transversales à la montagne, montrent les relations structurales des deux flancs et leur dissymétrie profonde.

a. Le flanc Sud, le plus largement étalé bers l'intérieur de la montagne, n'est formé que de brèches, *à l'exclusion de quartzites ferrugineux intacts.* Ces brèches se composent de plusieurs niveaux superposés, apparemment concordants, constitués par les débris de chacune des formations d'itabirites visibles sur le flanc Nord. Il s'y mêle des éléments roulés de quartzites blancs et roses provenant des itabirites les plus inférieures. Vers l'Est, des langues de brèches à éléments de jaspes (des horizons intermédiaires d'itabirites), s'intercalent dans la grande masse des brèches. En d'autres termes, *on observe sur le flanc Sud une même succession pétrographique que sur le flanc Nord, mais toutes les itabirites y ont été démantelées.*



La Kedia Idjil. *A gauche,* schéma géologique :
ξ, micaschistes; I, itabirites;
B, brèche d'Idjil; C, couverture horizontale cambrienne; F, faille.

b. La succession normale des itabirites du flanc Nord, sur les micaschistes, ne montre aucune brèche intraformationnelle. Tous les flancs Sud des synclinaux ferrifères sont par contre fortement écrasés contre un accident directionnel séparant les deux flancs de la montagne.

c. Cet accident directionnel majeur est un anticlinal de micaschistes, largement étalé à l'Est et au Sud-Est (plaine de l'Achouil) et réduit à une faille continue au Sud des exploitations du flanc Nord. Il sépare toujours les itabirites non bréchiques du Nord, de la « brèche », au Sud. Le passage progressif de la structure anticlinale de l'Achouil à l'Est, à cet accident d'apparence simple à l'Ouest, est bien visible dans les gorges de l'oued Seyala. Ici les micaschistes sont fortement écrasés entre deux failles Est-Ouest, distantes de 50 m du Nord au Sud. Au Nord, les itabirites et le minerai sont écrasés contre les micaschistes. Vers le Sud, les mêmes mica-

schistes sont écrasés sous les brèches par un plan subvertical. Latéralement, vers l'Ouest, le minerai au Nord et la « Brèche d'Idjil » au Sud sont en contact subvertical jalonné par du quartz.

d. Les mesures des linéations (axes des petits plis de schistosité précoce) faites systématiquement sur les deux flancs de la montagne, montrent leur homogénéité au sein du même flanc. Leur divergence moyenne est de 30 à 40° d'un flanc à l'autre.

e. L'altitude grossièrement constante du contact supérieur des micaschistes avec les itabirites (normales au Nord, bréchiques au Sud) souligne la subhorizontalité des axes synclinaux des deux structures. Ce n'est qu'à l'extrémité occidentale de la montagne (Fdérik) que les deux synclinaux juxtaposés se relèvent fortement en hauteur. Celui du Nord « perd » ses itabirites supérieures (et le minerai) et se poursuit vers l'Atomaï par les formations du mur (itabirites pauvres). Le synclinal de la brèche, au Sud, se relève totalement et disparaît définitivement en hauteur. Aucune brèche du type Idjil n'est visible à l'Ouest de Fdérik et de Fort-Gouraud.

Conclusions. — Ces observations, et notamment celle de l'accident intercalaire séparant les itabirites, en succession normale, au Nord, des brèches du Sud (itabirites démantelées) prouvent l'indépendance des deux structures constituant la Kedia Idjil. La superposition des différents niveaux de brèches, dans le même ordre stratigraphique que sur le flanc Nord, évoque l'existence de cordillères, limitant au Sud le « bassin » de la « brèche », dont le jeu aurait été synchrone du plissement en synclinal du flanc Nord.

Ces mouvements suggèrent ici une certaine séismicité, durant toute la constitution des brèches; ils pourraient être plus ou moins contemporains de ceux qui viennent d'être décrits plus au Nord (²) et dont l'origine paraît également sismique.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(¹) A. Blanchot, *Bull. Dir. Mines. A. O. F.*, n° 17, p. 1-216.

(²) J.-P. Destombes et H. Plote, *C. R. Somm. Soc. géol. Fr.*, n° 7, 1962, p. 202.

(*Bureau de Recherches géologiques et minières, Paris.*)

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Origine périglaciaire d'une variété géante de sols en guirlandes, découverte au Pays de Galles* Note (*) de M. **Albert Pissart**, transmise par M. Paul Fourmarier.

Description de versants découpés en replats superposés en pente faible (3 à 6°), limités par des abrupts inclinés (12 à 27°). Origine périglaciaire (nivation et congélifluxion) de ces formes.

La présente étude se rapporte à une région située au centre du Pays de Galles, au Nord de Llanidloes (lat. N 52°27', long. W 3°33') et à l'Est de Llanfair Caereinion (lat. N 52°39', long. W 3°20'). Les replats et les abrupts étudiés sont dispersés sur un territoire de l'ordre de 300 km² où ils occupent environ 40 km².

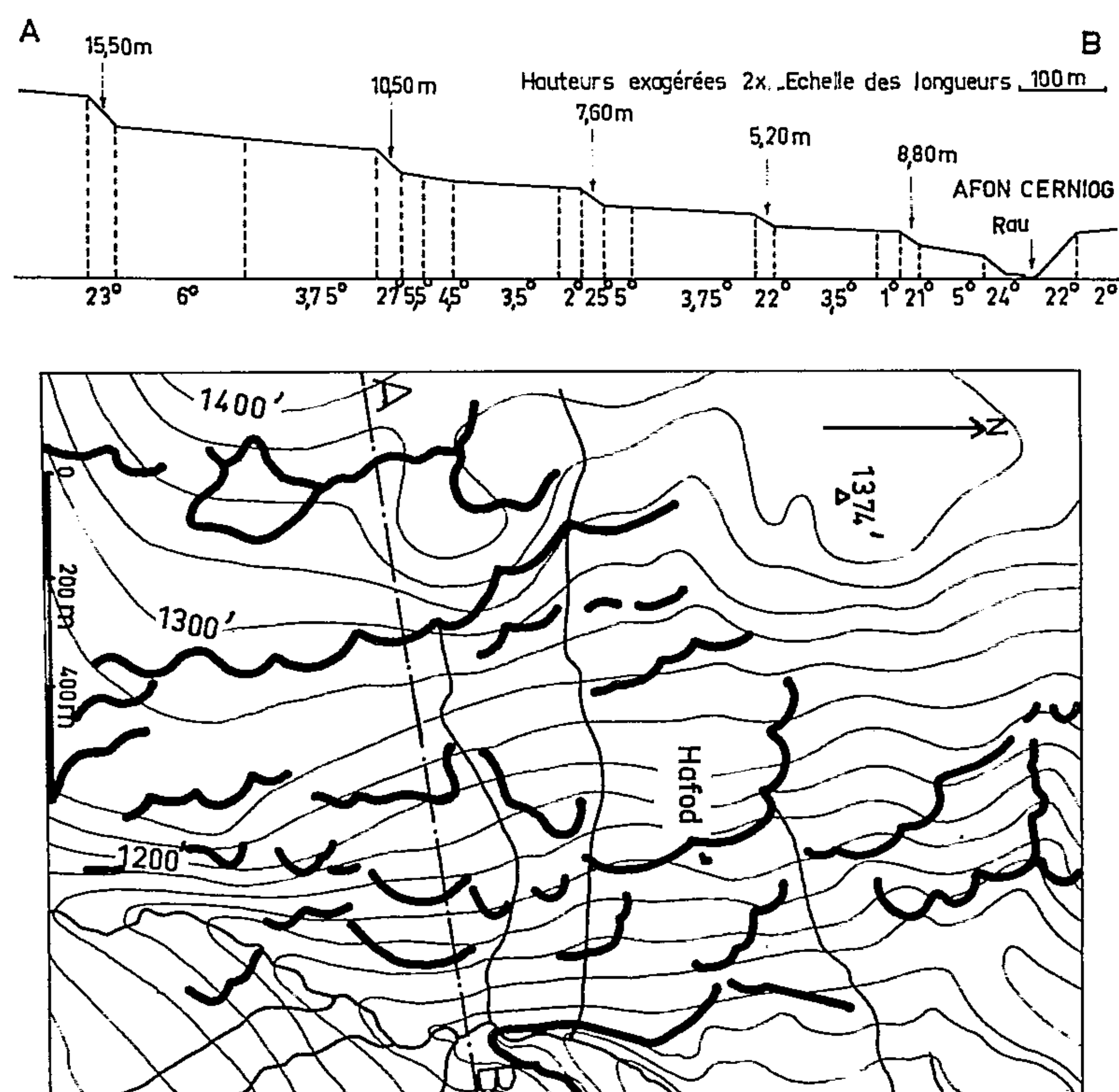
Description. — Les formes étudiées consistent en des replats et des abrupts qui façonnent des pentes faibles en de véritables marches d'escalier. Leur longueur les fait apparaître comme de splendides rideaux, tandis que leur tracé en plan leur confère plutôt l'allure de gigantesques sols en guirlandes (*fig.* 1). Les abrupts qui limitent ces replats sont en effet généralement sinueux, mais d'une façon bien particulière. Les fronts des abrupts se présentent en plan comme un assemblage de convexités marquées, séparées par des rentrants aigus. Le diamètre des convexités varie de 50 à 200 m. Accolées elles constituent un front continu de longueur variable qui atteint cependant ici, au maximum 800 m. Les replats séparant deux abrupts sont larges de 50 à 500 m (largeur moyenne : 200 m).

La pente moyenne des versants qui sont découpés par ces replats varie entre 8° et 2°5 (médiane 4°5). Les abrupts sont extrêmement marqués et soulignent par leurs fortes pentes, la faible inclinaison des replats. La pente de leur section rectiligne est en moyenne de 22°. Dans 80 % des cas, elle est comprise entre 20 et 25° (valeurs extrêmes 12 et 27°). Les sections droites des replats ont dans 60 % des cas, une pente comprise entre 3 et 4°. Les valeurs varient cependant de 7 à 1°5. La hauteur des abrupts est comprise dans la moitié des cas entre 4 et 7 m, mais varie de 0 à 15 m.

Un des caractères le plus étonnant de ces ressauts est qu'ils ne suivent pas toujours les lignes de niveau. Au contraire, leur obliquité par rapport à celles-ci est parfois très marquée, et dans quelques cas extrêmes, les abrupts suivent même la ligne de plus grande pente.

Les versants présentant les replats que nous venons de décrire sont très généralement exposés à l'Est. Quelques formes existent aussi sur les versants exposés au Nord-Est, moins souvent au Sud-Est, et rarement au Nord et au Sud. Nous n'en avons jamais observé sur les versants exposés à l'Ouest. L'exposition à l'Est paraît donc essentielle. Les abrupts qui s'en écartent sont généralement moins nets, moins élevés, moins continus.

L'ensemble des coupes étudiées a montré que ces formes sont entièrement édifiées dans du matériel meuble, très hétérométrique, ne présentant pas de stratification et paraissant être un dépôt de solifluxion. Il n'existe aucune accumulation, aucune concentration particulière de blocs, gros ou petits sur les abrupts. Des mesures d'orientation des cailloux ont montré que ces éléments sont en majorité perpendiculaires à la pente à proximité immédiate de l'abrupt et parallèles à celle-ci, en contrehaut, sur le replat.



Carte de la vallée de l'Afon Gerniog. Les courbes de niveau (fort imprécises) sont celles de la carte topographique au 1/25 000e. Les abrupts (traits noirs épais) ont été dessinés d'après les photos aériennes et des levés sur le terrain. Le profil A-B a été levé au clinomètre.

Origine. — Ces terrasses n'ont, vu leur forme, certainement pas une origine anthropique et d'autre part, elles ne sont pas en relation avec la structure géologique.

Après S. R. Capps (1) et S. Taber (2) qui ont décrit une morphologie semblable en Alaska, nous pensons que ce relief a une origine périglaciaire. Les explications génétiques données par ces deux auteurs ne paraissent cependant pas entièrement satisfaisantes : il s'agit pour Capps simplement d'écoulements brusques de boue et pour Taber d'abrupts dont la hauteur s'est accrue à la suite de la congélifluxion de la partie superficielle du sol.

La disposition individuelle des cailloux prouve bien, en tous cas, qu'une avancée en masse s'est produite. Seule, celle-ci peut expliquer l'opposition

de direction des cailloux sur les replats, où ils sont parallèles à la pente et sur les abrupts où ils lui sont perpendiculaires. Cette orientation des cailloux impose, en effet, à l'esprit la comparaison déjà suggérée par la forme lobée, avec les coulées de solifluxion pour lesquelles Tricart et Cailleux (1959, p. 297) [3] rapportent la même opposition de disposition entre la partie amont et le front de ces formes.

Par ailleurs, aucune des deux hypothèses proposées ne permet de comprendre ni les abrupts obliques ou parallèles à la pente, ni leur exposition préférentielle à l'Est. Aussi nous pensons qu'un processus supplémentaire est intervenu : la nivation.

L'orientation préférentielle des fronts des abrupts, toujours tournés vers l'Est, s'expliquerait pas l'accumulation de neige apportée par les vents humides d'Ouest, accumulation sous forme de plaques Nord-Sud disposées derrière des microreliefs accidentels. Leur présence aurait accru localement l'érosion par des processus propres à la nivation, qui donnent des cycles gel-dégel plus actifs en raison d'une humidité plus grande. Une fois l'abrupt créé, l'érosion se serait accentuée du fait de l'accumulation accrue de la neige. Des phénomènes de congélifluxion semblables à ceux invoqués par Capps et Taber se seraient ensuite produits.

Cette hypothèse est étayée par un article de W. V. Lewis [4] consacré à la nivation. Cet auteur a décrit en Islande des plaques de neige disposées parallèlement et perpendiculairement à la ligne de plus grande pente du versant. Elles façonnaient de petites terrasses qui ajoutait-il, doivent prendre une importance considérable dans la topographie, si les plaques de neige persistent assez longtemps.

Cette topographie périglaciaire est à notre connaissance décrite ici, pour la première fois en dehors de l'Arctique actuel. Une description plus détaillée en sera donnée ultérieurement.

(*) Séance du 17 décembre 1962.
(1) *Alaska. U. S. Survey Bull.*, 687, 1919, p. 1 à 116.
(2) *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 54, n° 10, 1943, p. 1433-1548.
(3) *Initiation à l'étude des sables et des galets*, C. D. U., Paris, 376 pages.
(4) *The Geogr. J.*, 94, 1938, p. 153-161.

(*Laboratoire de Géographie physique de l'Université de Liège.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Sur la nature et l'origine de la syénite du Lauvitel (massif du Rochail, secteur Nord-Ouest du Pelvoux, Isère).* Note (*) de MM. **Robert Michel** et **Jean-Marie Buffière**, transmise par M. Léon Moret.

La « syénite » du Lauvitel est en réalité une vaugnérite. Les enclaves qui en subsistent dans le granite du Rochail témoignent de la préexistence d'un matériel dioritique granitisé par la suite.

A l'occasion de l'étude générale du massif granitique du Rochail, dépendance du « granite du Pelvoux », nous avons repris l'examen détaillé de la célèbre syénite du Lauvitel, dont P. Termier (1) a signalé la découverte en 1896.

Cette roche, de teinte sombre et bourrée de paillettes de mica noir, se présente en enclaves grenues homogènes dont la distribution dans le granite est quelconque, si l'on excepte la bordure Sud-Ouest du massif où elles font défaut. Sur le flanc Sud-Sud-Est de ce dernier, en particulier aux abords du lac du Lauvitel, elles forment des amas assez nombreux de quelques dizaines ou, plus rarement, de quelques centaines de mètres; ces masses importantes sont de plus en plus rares vers le Nord et disparaissent à environ 4 km au Nord du lac. Il ne reste plus alors que des enclaves arrondies ou ovoïdes de 1 m ou, plus souvent, de 1 dm de longueur; elles peuvent être isolées ou groupées en essaims et, dans ce cas, distantes entre elles de quelques décimètres. En bordure des enclaves, il est souvent facile d'observer un passage rapide mais progressif de la syénite au granite; cette zone dont l'épaisseur, indépendante de la grosseur de l'enclave, se réduit souvent à quelques centimètres, est fortement enrichie en feldspath potassique, ce qui lui confère une teinte moins sombre que celle du noyau de l'enclave. Dans les secteurs riches en enclaves de syénite, le granite conserve son homogénéité générale et ne marque aucune tendance à une orientation quelconque; il ne présente pas plus de loupes surmicacées qu'ailleurs, mais il peut contenir des nodules arrondis, à contours plus ou moins estompés, de même nature minéralogique que la zone de passage : il s'agit très probablement d'enclaves syénitiques presque totalement granitisées.

La composition minéralogique des enclaves de syénite est la suivante. Le mica noir, en paillettes qui peuvent atteindre 1 cm^2, est très abondant; d'après ses caractères optiques (*ng*, brun jaune pâle; *np*, incolore; $ng - np = 0{,}035$; $-2\,V = 8\text{-}10^{\circ}$), il s'agit plutôt de phlogopite que de biotite; ce mica renferme de fréquentes inclusions d'apatite et présente dans ses clivages de nombreux granules opaques (ilménite ?). Les cristaux de mica s'intriquent avec les plages, presque aussi abondantes, d'amphibole; il s'agit d'une hornblende magnésienne (*ng*, vert jaune pâle; *np*, incolore;

— 2 V = 68°; ng/C = 17°; $ng - np$ = 0,015), qui peut localement se transformer en mica noir; elle est toujours riche en inclusions d'apatite. Le quartz, peu abondant en général, est en petites plages xénomorphes, interstitielles ou englobées dans le microcline. Les plagioclases (An 20-30) sont en petites sections hypidiomorphes, presque toujours incluses dans le microcline. Ce dernier, abondant, parfois très largement perthitique, forme le fond de la roche et moule tous les autres minéraux; il s'agit de microcline sodique (— 2 V = 70-76°). Le sphène, relativement abondant, le plus souvent automorphe, peut être inclus dans le mica (cristaux de premier temps) ou dans le microcline (cristaux de deuxième temps), ainsi que P. Termier l'avait déjà noté [1].

La structure est grenue, lamprophyrique; mais il existe des enclaves où l'on peut encore distinguer des traces de structure microgrenue et même doléritique.

Ces divers caractères minéralogiques et structuraux rapprochent cette roche des vaugnérites décrites dans les monts du Lyonnais par A. Lacroix [2] et réétudiées plus récemment par J. M. Peterlongo [3].

Au point de vue chimique, nous donnons ci-dessous une analyse nouvelle (A) provenant d'un échantillon prélevé sur la rive Ouest du lac du Lauvitel (Analyste : J. Orliac, Clermont, 1960) et les deux analyses (B, C) de la vaugnérite de Vaugneray (A. Lacroix, *loc. cit.*, p. 159).

	A.	B.	C.		A.	B.	C.
SiO_2......	53,70	49,00	49,50	K_2O.......	5,10	4,85	4,71
Al_2O_3......	14,15	17,70	16,10	TiO_2.......	1,30	1,76	2,10
Fe_2O_3......	2,75	0,93	1,14	P_2O_5.......	0,70	0,45	0,11
FeO.......	4,60	6,30	6,04	MnO......	0,05	n. d. / F	0,57
MgO.......	9,00	9,40	11,01	H_2O^+......	0,40	2,00	0,89
CaO.......	5,60	6,00	6,70	H_2O^-......	0,15	2,00	0,05
Na_2O......	1,75	2,21	1,55	TOTAL....	99,25	100,60	100,47

Ces analyses sont tout à fait comparables, en particulier en ce qui concerne les fortes teneurs en magnésium et en potassium, caractéristiques des vaugnérites. Les paramètres de Lacroix sont extrêmement voisins : A = (II) III.5.'3.2'; B = II'.5.3.'3; C = II (III).5.3.2'. Mais la composition virtuelle de notre roche, qui comporte un peu de quartz, est plus proche de la composition minéralogique réelle que celle des vaugnérites B et C où le quartz, exprimé minéralogiquement, n'apparaît pas [A. Lacroix, *loc. cit.*, p. 161). Notre « syénite » est donc une forme canonique de vaugnérite, alors que la vaugnérite de Vaugneray est une forme doliomorphe.

Ainsi tous les caractères minéralogiques et chimiques s'accordent pour ranger la roche du Lauvitel dans le groupe des vaugnérites, qu'on peut définir, avec A. Lacroix [4], comme les formes hétéromorphes, à quartz, des syénites monzonitiques magnésiennes ou kentallénites.

En ce qui concerne l'origine de cette roche, on peut dire tout d'abord qu'elle n'a aucun rapport avec les schistes cristallins dans lesquels s'est mis en place le granite du Rochail. Il ne fait d'ailleurs aucun doute pour nous qu'il s'agit d'une ancienne roche éruptive; on peut en voir la preuve dans les proportions relatives des diverses macles des plagioclases, qui placent notre roche dans le champ des roches éruptives du diagramme de Maso Gorai ([5]). Par ailleurs, si l'on tient compte de l'existence d'une très nette métasomatose silico-potassique, caractéristique de la phase terminale de mise en place du granite du Rochail, et qui se traduit ici par l'allure envahissante du microcline, il est probable qu'il s'agissait à l'origine d'une roche dioritique. Ainsi le mode de gisement, l'évidence d'un passage progressif des enclaves de vaugnérite au granite, l'existence d'enclaves presque totalement microclinisées, sont autant d'arguments en faveur d'une granitisation, par apport principalement potassique, d'un matériel consanguin plus basique, probablement dioritique, dont la mise en place pourrait être antérieure ou même congénère du granite.

Cette manière de voir s'écarte assez considérablement des interprétations antérieures au sujet de l'origine des enclaves de « syénite du Lauvitel ». En effet, pour P. Termier ([6]), il s'agissait d'un simple produit de différenciation du granite; P. Bellair ([7]) en faisant des accidents pétrographiques résultant de l'assimilation incomplète des schistes cristallins encaissants; tandis que P. Giraud ([8]) les considérait comme une variation locale du faciès du granite par diminution de la teneur en quartz dans certaines zones amphiboliques.

(*) Séance du 17 décembre 1962.
([1]) *Bull. Soc. fr. Min.*, 19, 1896, p. 81-85.
([2]) *Ibid.*, 40, 1917, p. 158-162.
([3]) *Ann. Fac. Sc. Univ. Clermont*, 4, 1960, 88 pages.
([4]) *Bull. Serv. géol. Indochine*, 20, fasc. 3, 1933.
([5]) *Amer. Mineralogist*, 36, 1951, p. 884-901.
([6]) *Livret-Guide* 8e *Congrès géol. int.*, fasc. 13 *d*, 43 pages.
([7]) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 189.
([8]) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 6e série, 2, 1952, p. 379-402.

(*Laboratoire de Géologie et Minéralogie, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

SÉDIMENTATION. — *Sur la thixotropie apparente et la dilatabilité de certains sédiments littoraux.* Note (*) de M. **Bernard Callame** présentée par M. Jacques Bourcart.

Le dépôt et le tassement ultérieur de certains sédiments littoraux leur confèrent des propriétés de *sensitivité* ou de *dilatabilité* plus ou moins prononcées. Le passage d'un état *sensitif* à un état *dilatable* et *vice versa* donne les apparences de la thixotropie. Ces transformations s'accompagnent de fortes variations des propriétés physiques d'ensemble : porosité, perméabilité, rigidité.

Une des propriétés d'ensemble des sédiments sableux dont la définition et la mesure laissent le plus d'incertitude est leur thixotropie. Freundlich ([1]) a vu dans *les sables mouvants* des sables thixotropiques. Bourcart et Romanovsky dès 1944 ([2]) ne reconnaissent de véritables propriétés thixotropiques qu'à la *tangue*, et dans certaines conditions, à la *vase*. Nous avons montré ([3]) l'importance que peut revêtir la thixotropie comme facteur écologique pour les organismes fouisseurs des sédiments marins.

Nous présenterons ici des observations qui permettent de penser que les variations de *dureté* (passage apparent d'un état rigide à un état fluide, en particulier) qui se manifestent sous l'effet d'une action mécanique exercée sur certains sédiments, ne relèvent pas nécessairement d'actions thixotropiques. Ces modifications d'état physique peuvent en effet être observées dans des cas où les conditions nécessaires à l'apparition des phénomènes de thixotropie vraie ne se trouvent pas réalisées. C'est ce qui se passe dans des sables dépourvus d'éléments très fins (plus petits que 20 μ) et de liant colloïdal. Dans ceux-ci, les conditions de dépôt et de tassement ultérieur donnent des formations plus ou moins *sensitives*, ou *dilatables*, dont nous allons préciser maintenant les propriétés.

1° Un sable préalablement dispersé par agitation dans l'eau et qu'on laisse ensuite reposer, se dépose suivant un arrangement plus ou moins lâche et instable (tassement libre); l'état sous lequel se trouve alors ce sédiment peut être défini par sa teneur en eau, ou mieux par sa porosité. Il présente alors une consistance semi-fluide et *s'écoule* si l'on incline le récipient qui le contient. Le fait d'imprimer une série de secousses à un système ainsi déposé provoque son tassement selon un arrangement plus serré et plus stable, défini par une porosité naturellement diminuée par rapport au cas précédent. Sous l'influence du tassement, la masse acquiert une consistance rigide, *ne s'écoulant pas* lorsqu'on incline le récipient. La différence entre les teneurs en eau (ou les porosités) avant et après compaction donne une mesure de la sensitivité de l'assemblage obtenu sous tassement libre ([4]). On observera que la rigidité acquise par compaction dans le cas d'assemblages dépourvus de liant n'est pas le fait de forces de cohésion telles que celles de Van der Waals, mais du frottement des particules entre elles par leurs points de contact. (Cette rigidité doit aussi être

distinguée, il va de soi, des forces de cohésion qui se manifestent, en présence d'air dans un sable humide, sous l'effet de la capillarité.) La teneur en eau d'un assemblage granulaire sous tassement maximal peut être considérée comme celle qui correspond à la limite de liquidité classique d'Atterberg. L'agitation énergique du système compacté, sa remise en suspension, s'accompagnent d'une augmentation de la porosité et d'une diminution de rigidité due seulement à la diminution des forces de frottement dans un assemblage redevenu plus lâche. Il est bien évident qu'en l'occurence, la thixotropie ne joue aucun rôle.

2° Il en sera de même si nous considérons les cas de *dilatabilité* (dilatancy de Reynolds) qui peuvent être observés dans les mêmes assemblages. Le phénomène d'Osborne Reynolds est décrit comme propre aux sables dont les particules sont étroitement compactées. Lorsqu'on exerce une pression à la surface de tels sables, humides, ceux-ci paraissent s'assécher superficiellement; ceci traduit une dilatation d'ensemble de la masse, le volume primitif de l'eau interstitielle devenant alors insuffisant pour remplir l'accroissement du volume des vides ainsi provoqué. En présence d'un excès d'eau, une partie de celle-ci se trouverait donc aspirée à l'intérieur de l'espace interstitiel. L'expérience suivante permet de donner une mesure de ce phénomène :

Un tube de verre de 3 cm de diamètre environ renfermant une colonne de sable entièrement imbibée d'eau jusqu'à sa surface est réuni par son extrémité inférieure à un tube manométrique rempli d'eau, et en équilibre hydrostatique avec l'eau interstitielle contenue dans le sable. Lorsqu'on exerce une légère pression à la surface du sable, on constate que celui-ci se dilate légèrement autour du point où la pression est exercée; en même temps, on voit le niveau s'abaisser dans le tube manométrique; une certaine quantité d'eau, d'ailleurs mesurable, a donc été attirée par capillarité dans l'espace poreux accru sous l'effet de la pression. L'interprétation de ce phénomène nécessite seulement de supposer que sous l'effet d'une action mécanique, le glissement des particules conduit à une modification de leur arrangement : passage d'un état d'équilibre plus stable à un état moins stable (et donc plus sensitif), s'accompagnant d'une augmentation de l'indice des vides. Cette hypothèse est conforme aux considérations théoriques développées par Graton et Fraser ([5]) sur les assemblages de sphères. Parmi les six cas d'arrangement simple des sphères, le plus stable est celui qui présente la plus faible porosité (25,95 %) : arrangement rhomboédrique, et le moins stable celui qui présente la plus forte porosité (47,64 %) : arrangement cubique. L'arrangement rhomboédrique est le seul dont l'équilibre soit parfaitement stable (réalisant pour chaque sphère le cas de trois points d'appuis inférieurs à son centre de gravité). Il est clair que le passage d'un état plus stable à un état moins stable exige l'intervention d'une force extérieure; en même temps, celle-ci entraîne une augmentation de la porosité de l'assemblage. Ces remarques rendent bien compte du

phénomène de la *dilatabilité*, dont l'apparition ne relève que de considérations purement géométriques, indépendantes de la dimension absolue des particules et de leur constitution.

Dans le cas que nous venons d'examiner, fluidité et rigidité relatives du sédiment, et les variations de ces facteurs sont sans rapports avec les phénomènes de thixotropie. Pour un même sédiment, elles dépendent avant tout des conditions de déposition et de compaction ultérieure, ou de remaniement.

Le passage d'un état *sensitif* à un état *dilatable*, et *vice versa*, peut donner, jusqu'à un certain degré, l'impression de la thixotropie; il est important que des propriétés essentielles du sédiment soient modifiées au cours de telles transformations : mobilité, porosité et par conséquent teneur en eau et perméabilité. Ceci attire l'attention, s'il en est besoin, sur la nécessité pour le sédimentologiste et pour l'écologiste, de considérer avec soin l'état des sédiments *in situ*. Les mesures de laboratoires effectuées sur des échantillons remaniés (granulométrie, teneur en eau, porosité) ne peuvent, pour précises qu'elles soient, donner que des indications approximatives sur les conditions naturelles.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) H. FREUNDLICH, *Act. Scient. Ind.*, n° 267, Paris, Hermann, 1935.

(2) J. BOURCART et V. ROMANOVSKY, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 74.

(3) B. CALLAME, *Travaux du C. R. E. O.*, nouv. série, 4, 1961, p. 1-118.

(4) Terghazi exprime la sensitivité comme le rapport de la résistance du sédiment à la compression dirigée à l'état naturel, de sa résistance à l'état remanié.

(5) L. C. GRATON et H. J. FRASER, *J. Géol.*, 42, 1935, p. 785-909.

(Station Océanographique de la Rochelle.)

PALYNOLOGIE ET SÉDIMENTOLOGIE. — *Nouvelle méthode de concentration des pollens dans les sédiments pauvres par microflottation.* Note (*) de MM. **Pierre Dumait**, **Lucien Marceau**, **Claude Devin** et Mme **Madeleine Van Campo**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Les applications de plus en plus nombreuses de l'analyse pollinique ont imposé un effort pour l'amélioration des techniques et l'emploi de techniques nouvelles. Alors que l'extraction des pollens des sédiments tourbeux n'offre pas de difficulté, les sédiments très pauvres en matière organique, traités par les méthodes classiques, ne donnaient pas un nombre de pollens suffisant pour faire des analyses polliniques valables. La méthode de microflottation par moussage nous a donné d'excellents résultats.

Le principe de cette méthode consiste à extraire la totalité de la matière organique d'un sédiment et de traiter ce résidu comme une tourbe classique, cela étant possible en fonction des différences de mouillabilité qui existent entre la phase minérale et la matière végétale constituée par des celluloses, des cires et de la sporopollénine. Les résultats dépendent d'un certain nombre de paramètres bien déterminés.

Le choix de l'agent moussant. — Beaucoup de substances sont susceptibles de mousser et sont capables selon leur nature d'entraîner les particules d'une façon très sélective. Nous avons essayé les divers agents moussants et en avons retenu deux pour leurs propriétés physiques : la saponine et l'alcool polyvinylique. L'alcool polyvinylique est cependant préférable à la saponine car cette dernière n'est pas vendue avec un degré suffisant de pureté d'où le risque éventuel de contamination. L'alcool polyvinylique utilisé est fabriqué par la Société Rhône-Poulenc, et vendu sous la dénomination commerciale 4/125 P; selon le fabricant, son poids moléculaire viscosimétrique est de l'ordre de 20 000 à 25 000. Ce produit renferme 10,75 % environ de groupes acétyles résiduels.

La concentration de l'agent moussant. — La concentration joue un rôle important : sa diminution entraîne l'instabilité de la mousse, alors qu'une trop forte concentration amène la mise en suspension des particules non dissoutes de l'agent moussant. D'autre part, l'augmentation de la viscosité qui en résulte gêne considérablement l'entraînement de la matière organique par les bulles de gaz. La concentration la plus favorable est de l'ordre de 1 %; la viscosité n'est pas considérable et la quantité est suffisante pour conférer une grande stabilité à la colonne de mousse.

Débit gazeux et taille des bulles. — Dans tous les cas, on a avantage à multiplier le nombre des bulles et à diminuer leur taille d'où l'intérêt à sélectionner soigneusement les diffuseurs.

Température. — Dans la séparation de la phase organique par moussage, la température ambiante n'affecte pas sensiblement les résultats;

nos expériences se situent entre 15 et 25°C. Il n'est donc pas nécessaire de prévoir une enceinte thermostatée pour les températures habituelles.

Essorage. — L'essorage a été mis en évidence la première fois par M. Abribat [1]. On remarque nettement à la partie supérieure de la colonne de mousse une circulation de liquide qui s'effectue entre les bulles et qui entraîne sous l'action de la pesanteur, de fines particules minérales mouillables. Par cet essorage, il se produit une épuration des particules fines indésirables et par contrecoup une concentration des matières organiques. Il s'établit alors un équilibre entre le liquide de moussage et la colonne de mousse.

L'adjonction d'électrolytes aux solutions. — Des auteurs, tels que A. Dognon [2] et M. Abribat, préconisent l'adjonction d'électrolytes aux solutions de moussage pour augmenter le rendement de la concentration. Le phénomène, du reste, est difficile à expliquer. Pour le problème nous concernant aucune amélioration mesurable n'a été constatée sur les différents échantillons traités.

Vitesse et temps de moussage. — La vitesse de moussage est un paramètre prépondérant dans la bonne marche de l'expérience. Elle intervient directement dans l'essorage et dans le rapport liquide/mousse. L'inconvénient majeur d'une vitesse accélérée est d'entraîner des particules grossières. Les meilleurs temps se situent vers 60 minutes pour la durée du moussage.

Influence du pH. — Ce facteur a un effet marqué sur certains agents moussants que nous avons éliminés. La saponine et l'alcool polyvinylique nous ont permis d'effectuer des moussages entre les pH2 et 10 sans que la colonne de mousse soit notablement affectée. L'économie de temps est très appréciable puisqu'il est possible de faire mousser directement en milieu acide ou basique sans être contraint de centrifuger.

Appareillage utilisé. — Il est possible de faire mousser l'alcool polyvinylique au moyen d'air comprimé, d'azote, d'argon, etc. Pour des raisons pratiques, nous utilisons une bouteille d'azote de 2 m^3.

La verrerie comprend trois éléments en tube pyrex de diamètre intérieur 4,5 cm, l'élément supérieur étant coudé. La hauteur totale de la colonne est de 85 cm environ. Les raccords s'effectuent par des bagues en caoutchouc.

Nous employons comme diffuseurs, des creusets Norton en porcelaine et des filtres plongeurs en verre fritté à grains fins, s'adaptant parfaitement dans un bouchon évidé en caoutchouc. Les diffuseurs doivent faire l'objet d'une sélection rigoureuse.

Technique de préparation et de concentration. — Cette méthode permet de traiter 20 à 40 g de sédiment et de séparer la phase minérale de la fraction organique. Dans la majorité des cas, on a pu ramener le poids à 1 g dont la richesse en matière organique atteint fréquemment plus de 90 %.

L'échantillon brut est dispersé dans une solution de HCl à 20 % en volume lorsqu'il est calcaire, ou dans une solution de potasse à 10 % en poids lorsqu'il est essentiellement siliceux. La dissociation des agrégats argileux et organiques est réalisée soit par l'action des ultrasons, soit par brassage intense dans la colonne de moussage sans adjonction d'agent moussant. Après ce traitement préalable, l'échantillon en suspension dans la solution initiale est versé dans la colonne. L'agent moussant, dissous dans l'eau, est injecté à l'aide d'une pipette puis on complète, à l'eau distillée, le remplissage de l'élément de base de la colonne jusqu'à concurrence de 250 ml. La pression est alors réglée soigneusement et la vitesse d'ascension doit être la plus lente possible. En fin de moussage, les 25 premiers centimètres de mousse, chargés en matière organique, sont prélevés dans un bécher et la mousse est détruite par quelques gouttes d'alcool éthylique, le résidu est centrifugé puis traité comme une tourbe classique.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) M. Abribat, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 244.

(2) A. Dognon, *Revue scientifique*, 79, 1941, p. 613-619.

(3) A. Dognon et A. Dumontet, *C. R. Soc. Biol.*, 135, 1941, p. 884-887.

(*Laboratoire de palynologie E. P. H. E. au Muséum National d'Histoire Naturelle.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Un type remarquable d'asymétrie alaire chez des Blattes westphaliennes.* Note (*) de M. DANIEL LAURENTIAUX, présentée par M. Jean Piveteau.

La singulière structure radiale du tegmen du genre westphalien *Actinoblatta* Pruvost, estimée jusqu'ici d'origine phylétique et utilisée comme critère systématique, n'est, en fait, qu'une variation aberrante de nature individuelle et née d'une asymétrie alaire.

La nervation tegminale fournit les critères de classification générique et spécifique des Blattes paléozoïques. Cette base systématique entraîne nombre de difficultés, l'aile enregistrant à la fois des aspects phylétiques et d'autres individuels, sexuels ou liés au seul tegmen (asymétries alaires). Les auteurs se sont peu attachés à l'étude des variations asystématiques, constatant le problème sans guère le discuter (1). Il en résulte une définition générique et spécifique des Blattes anciennes très restrictive, trop souvent établie sur un état global de caractères insuffisamment appréciés. Cette pulvérisation taxonomique gêne ou déforme les conclusions.

Les conditions taphonomiques en sont, en partie, responsables, peu de fossiles nous parvenant avec leurs deux tegmens. La discussion à partir d'ailes isolées est délicate, les variations asystématiques se superposant aux variations phylétiques, les mimant parfois en sens et ampleur.

Le genre monotypique *Actinoblatta* Pruvost, 1912 (2) (Westphalien B du Nord de la France), créé pour un tegmen isolé, en fournit illustration. Il est singularisé par la nature de l'aire radiale apparente réduite au radius *s. str.* (RI), droit et très tardivement garni d'un pinceau nervuraire apical, le secteur (Rs) étant sans individualité ou absent (structure radiale actinoblattienne).

L'allure de RI est, en elle-même, sans originalité et correspond à une disposition très générale des nervations tegminales des Blattes les plus anciennes et retrouvée chez de nombreux Dictyoptères et Protorthoptères paléozoïques. Elle indique une condition initiale à rôle mécanique fonctionnel. Elle entre largement dans ma définition des *Phylotiphinæ* Laur., 1958 (*Thèse*), sous-famille d'*Archimylacridæ* très significative du Westphalien A-B euraméricain.

L'absence, chez *Actinoblatta*, d'un Rs caractérisé requérait une explication. Le choix demeurait entre deux hypothèses.

La première suppose une variation propre à l'individu ou à l'aile — donc asystématique — et un rattachement tératologique de Rs à l'aire médiane en fait formée de Rs et de la vraie médiane (M). Aucun indice ne trahit un transfert qu'on pouvait, au plus, suspecter à cause de la richesse médiane laquelle, dans le contexte des Blattaires contemporains d'*Actinoblatta*, est assez inattendue et précoce. La relative symétrie et le

port de la médiane apparente n'apportent, en eux-mêmes, aucun argument, ces tendances se manifestant déjà chez les Blattes les plus archaïques. En dehors de toute interprétation de la genèse de la structure radio-médiane, le tegmen d'*Actinoblatta* paraît associer des aspects évolués (richesse médiane) et des traits primitifs (allure de RI).

La seconde hypothèse attribue à la structure actinoblattienne une réalité phylétique résultant, soit d'un transfert *fixé* de Rs au groupe médian, soit une *perte* effective de Rs, avec dans l'une et l'autre alternative, enrichissement corrélatif et anticipé de l'aire médiane.

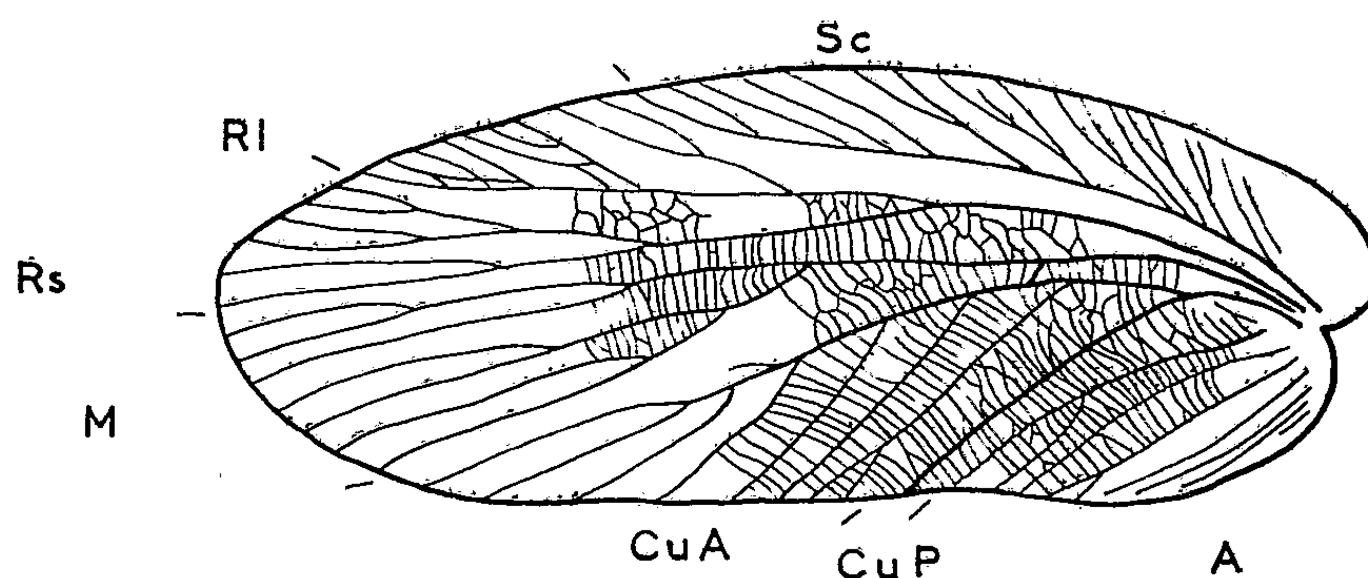


Fig. 1. — Tegmen gauche de *Phyloblatta transversalis* Bolt. (*Phylotiphe* m.); holotype *in* Bolton. Calque nervuraire (G × 3).

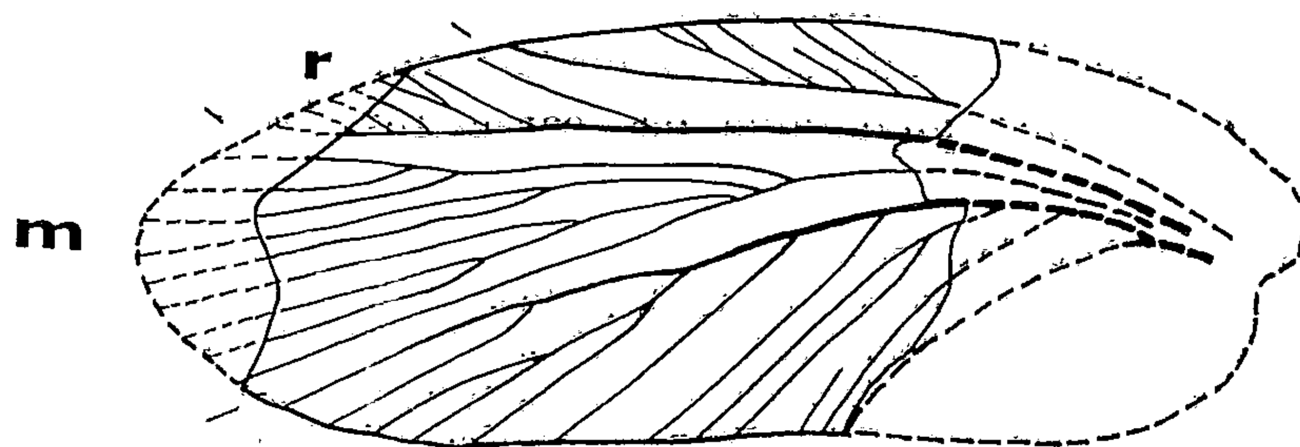


Fig. 2. — Tegmen droit de *Phyloblatta transversalis* Bolt. Calque nervuraire inversé (G × 3).

En fonction des données sur les nervations initiales des Ptérygotes et de l'état nervuraire des Blattes anciennes, il est difficile de tenir pour originelle la structure radiale actinoblattienne. Il faut y voir, au moins, une disparition secondaire, réelle ou virtuelle, de Rs — et ce à partir d'un système radial complet (RI + Rs) et encore archaïque (phylotiphien) — réalisant une disposition originale avec RI demeuré primitif et enrichissement précoce de la médiane apparente.

C'est cette seconde hypothèse qui a été traduite en Systématique par Pruvost ([2]), puis par Handlirsch ([3]) (*Actinoblatta*-gruppe), enfin par la création d'une famille spéciale, *Actinoblattidæ* Laurentiaux, 1949 ([1])

supposée représentative d'un bref rameau, à nervation tôt spécialisée, sans destinée et directement issu des primitifs *Phylotiphinæ*.

Le réexamen de l'holotype de *Phyloblatta transversalis* Bolt. (5) tranche la question. Des deux tegmens conservés, seul le gauche avait été retenu lors des descriptions originales. La confrontation de leurs calques nervuraires (*fig.* 1 et 2) montre l'ampleur de la variation affectant l'organisation radiomédiane et sa signification. L'aile antérieure droite présente un RI sans radius différencié (r. *fig.* 2), une médiane apparente (m, *fig.* 2) relativement riche occupant tout l'apex, soit une structure radiomédiane fort comparable à celle du tegmen diplotype d'*Actinoblatta*. L'aile mésothoracique gauche (*fig.* 2) est « normale » avec Rs distinct et uni avec un RI phylotiphien. Il ressort nettement de cet exemple que la *condition actinoblattienne du système radiomédian s'affirme comme une variation aberrante née d'une asymétrie alaire et donc de nature individuelle.*

Ni l'un, ni l'autre des tegmens de *P. transversalis* Bolt. n'offre d'indice de la variation constatée permettant, *a priori*, d'en prévoir l'existence ou la nature. D'autres asymétries mineures intéressent en particulier le détail nervuraire, l'allongement de Sc, des échanges entre médiane et cubitus. Ces derniers, malgré leur importance limitée sont toutefois annoncés dans l'aile gauche par une veinule avortée dans l'espace médio-cubital.

Ces cas soulignent l'ampleur que peut atteindre l'asymétrie alaire entraînant même la possibilité pour un groupe nervuraire principal de perdre son individualité relative. Ils rappellent combien peut être délicate, souvent, l'appréciation phylétique des caractères des ailes de Blattes.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) F. Meunier, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 493.

(2) P. Pruvost, *Ann. Soc. Géol. Nord*, 41, 1913, p. 331-334, *pl.* IX, *fig.* 3 *a*, *b*; *Faune continentale terrain houiller Nord France* (*Gîtes Min.*, 1919, p. 142-143, *pl.* V, *fig.* 12-13).

(3) A. Handlirsch, *Sitz. Ak. Wiss. Wien*, Math.-Nat. Kl., I, 129, 1920, p. 431.

(4) D. Laurentiaux, *Ann. Soc. Géol. Nord*, 69, 1949, p. 63-64.

(5) H. Bolton, *Proc. Birmingham Nat. Hist. Ph. Soc.*, 24, 1917, p. 100-103, *pl.* VII, *fig.* 1 et 2; *Palæont. Soc. London*, 74, 1920 (1922), p. 115-117, *fig.* 37, *pl.* VIII, *fig.* 2. L'auteur attribue, à tort, les deux tegmens à deux individus différents.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Reims.*)

GÉOPHYSIQUE. — *Signal électromagnétique des explosions souterraines.* Note (*) de MM. **Jean Écollan** et **Yves Rocard**, présentée par M. Francis Perrin.

On fait connaître le mécanisme d'une émission électromagnétique qui est la seule importante (quoique faible) dans le cas d'une explosion enterrée contenue.

Depuis de nombreuses années, nous avons indiqué qu'une explosion devait développer un signal radioélectrique. Nous avons obtenu et étudié ce signal au laboratoire en maintes circonstances sur des petites charges, mais sans rien publier. La conférence des Experts tenue à Genève en 1958 a fait connaître que maints chercheurs dans différents pays, au moins l'Amérique et l'U. R. S. S., avaient eu des connaissances et une attitude analogues à la nôtre. La première explosion nucléaire française au Sahara a toutefois donné l'occasion à J. Delloue de faire connaître le signal électromagnétique enregistré à 2 500 km.

La présente Note vise le signal électromagnétique rayonné par une explosion « contenue », nous voulons dire par là souterraine ou sous-marine mais sans cratère et sans projection de matière ionisée dans l'atmosphère.

On peut noter qu'en principe une explosion symétrique autour d'un point ne procure aucun signal, le rayonnement de tout électron s'écartant suivant un rayon se trouvant annulé, par un autre s'écartant dans le sens opposé. Dans le cas d'une explosion aérienne, on observe essentiellement le résultat de la dissymétrie de l'explosion (rôle du sol, ou de divers écrans ou obstacles sous la charge). Dans le cas d'une explosion enterrée, ou mieux, sous l'eau, une symétrie plus parfaite est assurée, et l'on pourrait s'attendre à un rayonnement nul.

Cependant, il reste à envisager l'effet du *champ magnétique terrestre* au point de l'explosion. Ce champ courbe les trajectoires des électrons libérés.

Il en résulte un *courant circulaire* équivalent tournant autour du champ, qui se comporte comme une spire, donnant lieu à un moment magnétique $M = SI$ (S, surface de la spire; I, courant circulaire). Ce moment est variable au cours du temps (S et I varient pendant que l'explosion creuse sa cavité) et le nouveau champ créé à une distance R par cet aimant, champ variant comme M/R^3, donnera un petit rayonnement perceptible.

Il est très facile d'avoir l'expression de ce rayonnement si l'on se place dans le cas limite où la cavité créée par l'explosion est très conductrice, au moins au début. L'application de la loi de Lenz devient alors quantitative, et la distribution des courants I est telle qu'elle annule le champ magnétique terrestre à l'intérieur de la cavité. On obtient alors le champ perturbateur en M/R^3, et le moment M, en tapissant la paroi intérieure

de la cavité d'une densité de charge magnétique qui est bien connue et qui, au bout d'un calcul élémentaire, donne

$$M = \frac{Ba^3}{2},$$

B étant l'induction magnétique terrestre, et a le rayon de la cavité. Le vecteur M est du reste orienté selon B mais en sens opposé.

Le champ au loin créé par ce moment est donné par les formules de Gauss et est en

$$\frac{M}{R^3} = \frac{Ba^3}{2R^3},$$

a varie au cours du temps, on peut alors calculer aisément le rayonnement de doublet magnétique qui en résulte.

Il est intéressant que ce champ soit proportionnel à a^3, c'est-à-dire au volume de la cavité, c'est-à-dire approximativement à la puissance de l'explosion. Des explosions plus ou moins puissantes donneront des signaux d'importance semblable à des distances R proportionnées, telles que a/R soit le même. La propagation, dans la terre conductrice, intervient un peu, notamment par l'effet de peau.

Au point de vue expérimental, un simple détonateur (1 g d'explosif) tiré dans un seau d'eau, avec une bobine d'environ 2 000 spires autour, nous a donné un signal très photographiable sur un oscilloscope. De plus, le rayonnement observé était parfaitement en accord avec le diamètre de la boule de feu, apprécié à 4 cm environ lors de l'explosion.

Pour les explosions nucléaires souterraines, il était séduisant de chercher à obtenir leur puissance en enregistrant ce rayonnement, qui mesure la grandeur de la cavité. En réalisant ce programme à l'occasion de l'explosion nucléaire française du 1er mai 1962, nous avons observé et subi les péripéties suivantes :

a. Le rayonnement mesuré est plus grand qu'escompté, ceci dû aux nombreuses failles du site souterrain, envahies de gaz ionisés suivant certaines directions superposant un rayonnement d'antenne au rayonnement magnétique cherché. La méthode n'est pas aussi bonne qu'elle le serait dans l'eau par exemple.

b. L'explosion est suivie d'une onde sismique qui vient ensuite passer sous la boucle de mesure : on enregistre alors un *nouveau signal* dû à la variation du flux du champ magnétique terrestre à travers la surface de la boucle qui varie comme la déformation de la terre : on a là en somme un immense séismomètre qui intègre la déformation sur plusieurs centaines de mètres (3 ou 4 ha en fait). Curieusement, ce nouveau signal est du même ordre que le premier.

c. Entre l'instant zéro (signal électrique) et l'arrivée sismique, on aurait pu penser n'avoir aucun signal. Or on a enregistré une série de petits

signaux brefs à des instants intermédiaires. Il nous est apparu que nous avions là des *effets électrosismiques*, dont nous avons aussi l'explication : de nombreuses failles pleines de sable mouillé, sont comprimées au passage de l'onde de choc, et émettent alors un rayonnement dû aux potentiels d'électrofiltration, qui, lui, se propage à une vitesse électromagnétique. Nous pouvons espérer avoir mis en évidence ainsi le mécanisme véritable des effets électrosismiques.

Quant à l'ordre de grandeur des champs, il est très faible : des microvolts par mètre pour R = 200 a, au lieu de 10 000 V/m à 1 km pour une explosion nucléaire aérienne.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

VOLCANOLOGIE. — *Paléomagnétisme et chronologie des éruptions quaternaires du Rio Fluvia (Catalogne).* Note (*) de MM. **Louis Glangeaud** et **Pierre Guardia**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans la région du Rio Fluvia (Catalogne), la chronologie des éruptions permet de reconstituer la variation de la direction du champ terrestre pendant une partie du Quaternaire.

Chronologie des éruptions du Rio Fluvia. — Au point de vue stratigraphique, les travaux les plus importants sur la région d'Olot sont ceux de Solé-Sabaris [1] qui a bien voulu nous fournir des renseignements inédits fort précieux. Les études de MM. Chevalier [2], Marcet-Riba [3] et San Miguel de la Câmara [4] ont décrit les appareils volcaniques d'Olot. L'un de nous (P. G.) en a mesuré l'aimentation au laboratoire de Saint-Maur, suivant les méthodes mises au point par M. le Professeur Thellier [5].

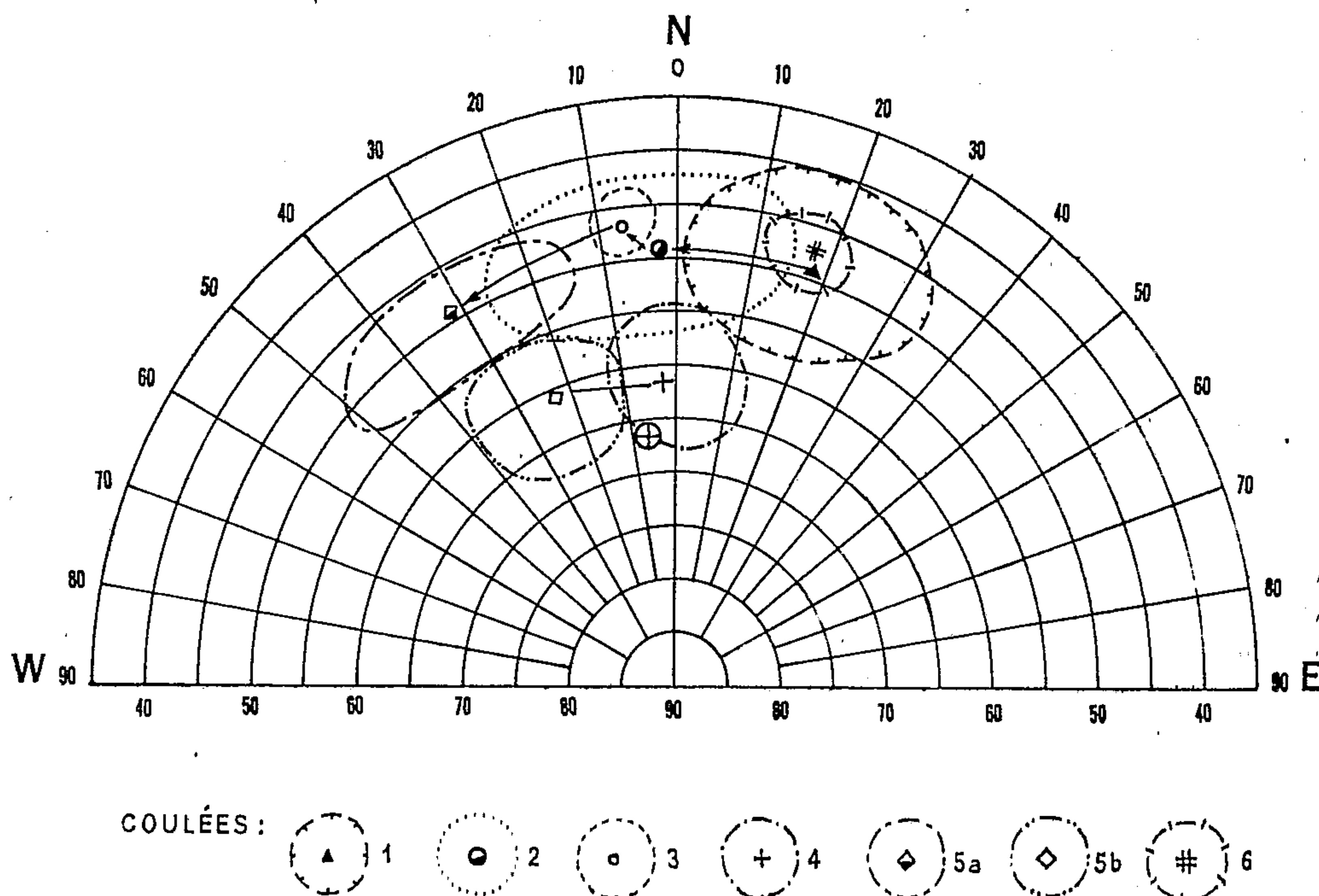
Les coulées quaternaires de basalte qui s'observent dans la vallée du Rio Fluvia, entre San Jaime de Llierca et La Caña ont suivi deux trajets différents. Celles venues d'Olot, le long du Rio Fluvia, ont rejoint, en aval, les coulées de la vallée du Toronell. Ces deux séries de coulées peuvent être issues d'un même groupe volcanique, le « massif de Batet », situé à l'Est d'Olot.

Les coulées du Rio Fluvia, que nous numéroterons de 1 à 6, paraissent avoir été émises dans un intervalle de temps géologiquement assez court, notamment pour les coulées (1) à (5). Il reste une indétermination pour la coulée (6). La coulée de San Jaime (1) repose sur des alluvions contenant de rares galets de basalte fortement altérés. Des levés magnétiques à la balance de Schmidt montrent que la coulée (1) se poursuit sous une série de remblaiement qui surmonte la coulée jusqu'à une altitude de 40 m au-dessus de la vallée actuelle. Cette terrasse de remblaiement volcanique ne se relie pas aux terrasses normales de creusement, étudiées, en aval, par une élève de M. Solé Sabaris. Il semble que la coulée (1) soit antérieure à la terrasse moyenne de 15 m observée dans la région d'Argelaguer.

En amont, la coulée (1) disparaît d'abord sous une coulée numérotée (2) qui affleure depuis Castellfullit jusqu'à Can Sordet; puis la coulée (1) réapparaît sous la coulée (2) et s'étend jusqu'à San Juan las Fonts où elle est recouverte par une nouvelle coulée (3). Les coulées (2) et (3) ne proviennent pas des mêmes vallées. Comme elles sont à peu près au même niveau, elles doivent être sub-contemporaines. En remontant au niveau du Mas las Cols, une coulée (4) apparaît au même niveau que la coulée (3). Entre les deux vallées du Rio Fluvia et du Rio Riudaura, cet ensemble est recouvert par les coulées (5 *a*) et (5 *b*), depuis Olot jusqu'à San Juan las Fonts. En ce dernier point, la coulée (4) est séparée de la coulée (3) par des cailloutis contenant des galets basaltiques reposant sur la surface

érodée de (3). Enfin, à l'Ouest d'Olot, une coulée (6) forme le promontoire de Voratosca.

Paléomagnétisme. — Pour suivre d'une façon rigoureuse les variations magnétiques aléatoires le long d'une même coulée, l'un de nous a réalisé 26 mesures paléomagnétiques sur la coulée (1) et 24 mesures sur la coulée (5), en utilisant les méthodes complètes du Professeur Thellier. Les écarts moyens sur 26 mesures de la coulée (1) sont de 10° pour la déclinaison et 3° pour l'inclinaison.



Variations de la direction de l'aimantation des coulées quaternaires de la région d'Olot (Espagne). Les ovales de 1 à 6 définissent la limite des variations magnétiques de chaque coulée. Au centre de chaque ovale, la moyenne statistique des mesures est figurée par un signe (croix, triangle, etc.). Le rond avec croix donne l'aimantation actuelle. Dans le système de projection, les déclinaisons correspondent aux rayons et les inclinaisons aux cercles. Les flèches indiquent la succession probable des coulées d'un même cycle.

Les variations des directions du champ magnétique entre la coulée (5) et la coulée (1) sont très supérieures aux écarts constatés à l'intérieur de chaque coulée. La variation est, en apparence, continue entre la coulée (1) et les coulées (5 *a*) et 5 *b*). On ne peut savoir d'une façon certaine si ces variations appartiennent à plusieurs variations séculaires se juxtaposant ou constituent réellement une variation continue de la position du pôle magnétique. Il est probable que le nombre des cycles séculaires ainsi fossilisés est petit (de 2 à 3).

Cette réserve étant faite, on peut décrire ainsi l'évolution : le champ magnétique, après avoir eu (coulée 1) une direction Nord-Est (18°) avec une inclinaison de 49°, a oscillé au voisinage de l'axe Nord-Sud (2° Ouest),

avec une inclinaison moyenne de 49°. La direction fut ensuite de 3° Ouest pour la coulée (3) avec une inclinaison de 47°. Enfin, pour la coulée (5 *a*), la moyenne des déclinaisons atteint 32° Ouest pour une inclinaison de 49°. Entre les coulées (1) et (5 *a*), on peut donc penser qu'on a là une oscillation pluriséculaire de l'ordre de grandeur de celle constatée dans les temps historiques. Il en est de même pour les coulées (4) et (5 *b*).

La position stratigraphique de la coulée (6) par rapport aux autres n'est pas définie par suite de la présence de la couverture de scories et de tufs. Elle peut, soit appartenir au début de la série, soit lui être postérieure. L'aspect en cheire de sa surface et son altitude plus élevée, permettraient de penser qu'elle appartient à la fin de la série. Dans ce cas, elle peut être séparée par l'intervalle d'une oscillation magnétique pluriséculaire de la coulée (5), car sa déclinaison de 17° Est est assez voisine de celle de la coulée (1).

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) H. ALIMEN, J. M. FONTBOTE et L. SOLÉ-SABARIS, *Congrès géologique d'Ingua, Pyrénées*, 1957, p. 15-43.

(2) M. CHEVALIER, *Comptes rendus du XIVe Congrès géologique international*, IV, Madrid, 1927; *Ann. de Phys.*, 10e série, 4, 1925, p. 5-162.

(3) J. MARCET-RIBA, *Estudios geologicos*, 9, 1948, p. 189-217.

(4) M. SAN MIGUEL DE LA CAMARA, *Union géodésique et géophysique internationale*, 1927.

(5) E. THELLIER, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 876; E. THELLIER et O. THELLIER, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1476; E. THELLIER et F. RIMBERT, *Ibid.*, 240, 1955, p. 1404.

(*Laboratoire de Géologie dynamique de la Sorbonne et Institut de Géophysique de Saint-Maur.*)

IONOSPHÈRE. — *Un perfectionnement des méthodes radioélectriques pour la mesure des vents dans l'ionosphère.* Note (*) de M. **André Haubert**, présentée par M. Jean Coulomb.

La méthode qui consiste à enregistrer, en trois points au sol, les fluctuations des amplitudes du champ provenant d'un émetteur à impulsions et reçu par réflexion sur l'ionosphère, est connue sous le nom de méthode de Mitra.

Les vitesses et directions des vents sont données par la mesure du décalage dans le temps des fluctuations enregistrées en chacun des trois points. Cependant, aux mouvements d'ensemble des irrégularités ionosphériques produisant le « fading », viennent souvent s'ajouter des agitations de turbulence qui peuvent fausser les mesures. Il faut alors, avant d'adopter les résultats du calcul, s'assurer qu'il y a une corrélation suffisante entre les variations des amplitudes enregistrées aux trois points. Cela rend les dépouillements assez longs.

Afin d'obvier à cette difficulté, j'avais proposé au R. P. Lejay, en août 1956, alors que je dirigeais la station de sondages de Casablanca, un dispositif permettant de rendre visible sur l'écran d'un tube cathodique la figure de diffraction radioélectrique engendrée par les irrégularités ionosphériques.

Comme dans la méthode de Mitra un émetteur à impulsions éclairerait le sol tout autour de l'émetteur, par réflexion sur l'ionosphère. En disposant, à proximité de l'émetteur, un réseau horizontal formé de 25 petits dipôles disposés en cinq lignes et cinq colonnes, la surface occupée par ce réseau serait éclairée de façon homogène si l'ionosphère est parfaitement unie et si aucun écran irrégulier ne vient s'interposer sur le parcours des rayons. Si au contraire, la surface réfléchissante devenait irrégulière, ou si les rayons devaient traverser un écran intermédiaire non homogène, il en résulterait, au sol, une certaine figure de diffraction, les antennes recevant des champs différents. Si, à l'amplitude du champ reçu par une antenne, on faisait correspondre la luminosité d'un point placé homothétiquement sur un tableau représentant le réseau d'antennes, la figure de diffraction radioélectrique se trouverait traduite en figure de diffraction lumineuse. Il serait aisé de suivre, ou au besoin d'enregistrer cinématographiquement, les mouvements cohérents qui se distingueraient instantanément des mouvements incohérents.

Techniquement, une exploration électronique du réseau d'antenne et une reproduction synchronisée sur l'écran d'un tube cathodique, selon un procédé analogue à celui employé en télévision, rend cette transposition possible.

Le R. P. Lejay accueillit mon projet avec intérêt et décida de procéder à une expérience préliminaire avec une seule ligne de six antennes distantes de 30 m l'une de l'autre. En cas de succès de l'expérience, le réseau d'antennes pourrait être porté à 36 aériens répartis en six lignes et six colonnes sur une surface carrée horizontale de 150 m de côté.

Il chargea R. Chezlemas de construire, au laboratoire de Domont, la maquette à six aériens. Les résultats commençaient à être encourageants lorsqu'il fallut abandonner Domont. Le matériel fut transporté au nouveau Centre Géophysique de Garchy où il dut attendre que les bâtiments soient construits et les équipements électriques installés.

G. Doyen procéda à la réinstallation à Garchy de la maquette construite à Domont afin de contrôler les résultats obtenus antérieurement. Nous fûmes amenés dès les premiers essais, en novembre 1961, à modifier certains éléments de maquette et ce n'est qu'en mai 1962 que nous avons obtenu des enregistrements montrant de façon nette des mouvements cohérents de phénomènes de diffraction.

Une seule ligne d'antennes ne permet pas de calculer les vitesses car elle ne peut fournir qu'une composante des vitesses; avant de passer à la construction de l'ensemble à 36 antennes, forcément complexe et coûteux, il fut décidé d'utiliser deux lignes perpendiculaires de six antennes, afin de mesurer deux composantes, l'une Nord-Sud et l'autre Est-Ouest.

Des enregistrements effectués avec ces deux lignes ont fourni des résultats cohérents ayant permis de calculer, par exemple le 19 novembre 1962 vers 10 h, une vitesse de vent (à 100 km d'altitude) de l'ordre de 65 m/s dans la direction Nord-Ouest - Sud-Est, en supposant, bien entendu, que les irrégularités causant la diffraction étaient situées au niveau de la réflexion.

Des mesures de vitesses et de directions des vents ionosphériques vont être désormais effectuées à Garchy avec ce dispositif, pendant que la construction de l'ensemble à 36 antennes sera poursuivie.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(*Centre d'Études géophysiques, Garchy, Nièvre.*)

AÉRONOMIE. — *Température de rotation des bandes* (9-3) *et* (6-1) *de la molécule* OH *émises dans la haute atmosphère* [1]. Note (*) de M. **Nguyen-huu-Doan**, transmise par M. Jean Dufay.

Les mesures effectuées sur 35 spectrogrammes pris en 1961 à l'Observatoire de Haute Provence (latitude 43°56') ont permis de déterminer la température de rotation des bandes (9-3) et (6-1) de OH et d'étudier ses variations. Elle est plus basse en été (200°K) qu'en hiver (220-230°K), en accord avec les mesures de température effectuées entre 60 et 80 km d'altitude à bord des fusées.

Le spectrographe à réseau utilisé pour l'observation du ciel nocturne à l'Observatoire de Haute Provence a déjà été décrit [2]. 45 spectrogrammes ont été obtenus durant l'année 1961 pendant les nuits sans Lune pour l'étude de la raie Hα [3] (film Eastman Kodak 103 *a* E). L'appareil était dirigé vers le nord à 75° du Zénith.

35 clichés ont été sélectionnés pour l'étude photométrique des bandes (9-3) et (6-1) de la molécule OH, en vue de déterminer leur température de rotation. Le calibrage de l'émulsion a été effectué au moyen d'un lampe étalon de température de couleur connue et les courbes de noircissement monochromatiques tracées avec un photomètre à pénombre Barbier-Soleillet [4]. Les clichés sont enregistrés au microphotomètre Chalonge.

L'intensité d'une raie dans une bande est donnée par la formule classique

$$\text{(1)} \qquad I(J) = A\,i(J)\exp\left[-\frac{F(J)}{kT}\right],$$

$F(J) = B_v J(J+1)$ est l'énergie de l'état supérieur, A une constante et $i(J)$ le facteur d'intensité. Pour la transition ${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{3/2}$:

$$i(J)_{P_1} = \frac{\left(J+1+\frac{3}{2}\right)\left(J+1-\frac{3}{2}\right)}{J+1}.$$

Avec la dispersion du spectrographe (50 Å/mm), les branches P sont les mieux résolues. En se basant sur les remarques de Wallace [5], nous prenons $B_v = 13{,}31$ pour $v = 6$ et $B_v = 11{,}49$ pour $v = 9$. Sur chaque cliché, nous mesurons donc $\log I(J)$ pour toutes les raies utilisables de la branche P_1 et la température est calculée par la méthode des moindres carrés. En posant $J_n = n + (3/2)$ on peut écrire la formule (1) :

$$\frac{I(n)}{I(0)} = \frac{5(n+1)(n+4)}{4(2n+5)}\exp\left[-\frac{B_v n(n+4)}{kT}\right].$$

Soit $Y(n)$ la valeur mesurée de $\log I(n)/I(0)$, formons l'expression

$$\sum_0^n \left\{\log\left[\frac{5}{4}\,\frac{(n+1)(n+4)}{2n+5}\right] - \frac{B_v}{kT}\,n(n+4)\log_{10}e - Y(n)\right\}^2$$

et écrivons que sa dérivée par rapport à T est nulle :

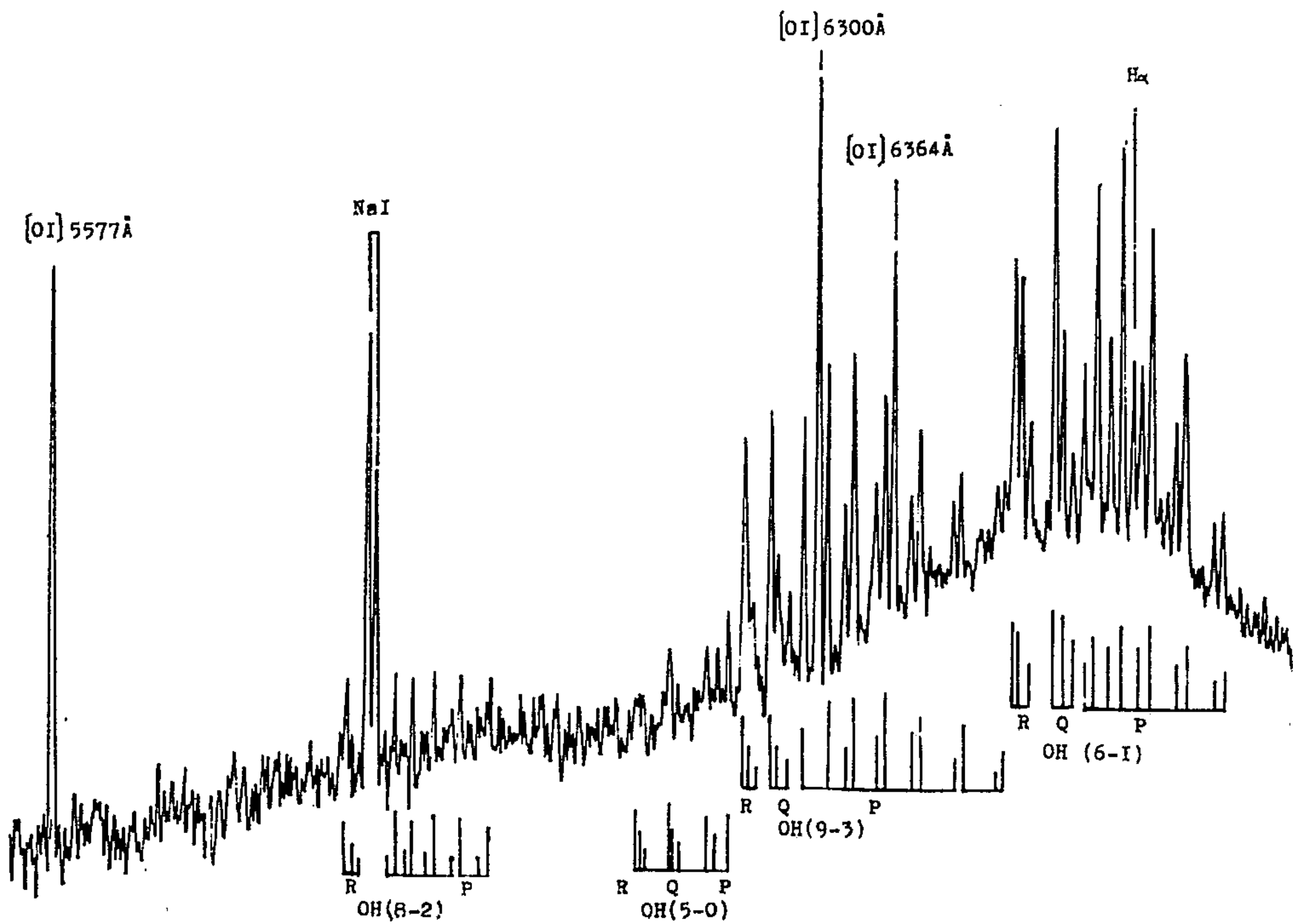
$$(2)\qquad \sum_{0}^{n}\left\{\log\left[\frac{5}{4}\,\frac{(n+1)(n+4)}{2n+5}\right]-\frac{B_v}{kT}\,n(n+4)\log_{10}e-Y_n\right\}n(n+4)=0.$$

La relation (2) permet de tirer T des valeurs mesurées de Y.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau ci-après :

Mois de l'année.	Température (°K). Bande (6-1).	Bande (9-3).	Nombre de clichés.
Janvier	225° ± 6°	230° ± 6°	3
Février	226 ± 6	236 ± 6	5
Mars	212 ± 6	222 ± 6	3
Avril	222 ± 8	225 ± 8	3
Mai	200 ± 10	197 ± 10	6
Juin-juillet	204 ± 10	205 ± 10	6
Août et septembre	Pas d'observation		
Octobre	228° ± 8°	227° ± 8°	4
Novembre	208 ± 6	234 ± 8	3
Décembre	220 ± 8	225 ± 8	2
Moyenne	216°K	222°K	35

Dans l'ensemble la bande (6-1) paraît conduire à une température plus basse que la bande (9-3). La différence peut provenir de l'utilisation des raies P_1 (5) et P_1 (6) de la bande (6-1) dont la mesure est rendue incertaine par la chute de sensibilité de l'émulsion vers les grandes longueurs d'onde.



Un enregistrement photométrique du spectre du ciel nocturne de 5 500 à 6 700 Å.

Il paraît donc raisonnable d'adopter 222°K comme température moyenne de l'année en Haute Provence (latitude 43°56′) ([6]). Cette valeur s'accorde bien avec celles qu'ont obtenues Mironov et Prokudina ([7]) 213° ± 19° (à la latitude 51° N) et McPherson et Valance Jones ([8]) 216 ± 27° (à la latitude 51°1 N).

La variation observée au cours de l'année est certainement réelle. Il n'est pas nécessaire de supposer que le minimum observé en été correspond à une élévation de l'altitude de la couche d'émission des bandes de OH. D'après Heppner et Meredith ([8]) celle-ci est comprise entre 60 et 80 km d'altitude. Or les mesures directes de température faites à bord des fusées entre ces altitudes par la méthode des grenades, montrent effectivement en été une diminution de la température du même ordre de grandeur ([9]). Nos résultats paraissent donc en faveur du mécanisme d'émission de Bates et Nicolet ([10]).

(*) Séance du 17 décembre 1962.

([1]) Avec la collaboration technique de C. Joly.

([2]) J. Dufay et M. Dufay, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4191.

([3]) J. Dufay, M. Dufay et N. H. Doan, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 974.

([4]) D. Barbier, *Ann. Astrophys.*, 7, 1944, p. 80.

([5]) L. Wallace, *J. Geophys. Res.*, 65, 1960, p. 921.

([6]) Sur sept clichés de Haute-Provence pris surtout en hiver et mesurés par une autre méthode, M. Dufay et Mlle M. Bilquet ont obtenu pour les bandes (9-3), (6-1), (9-4), (5-1) et (6-2) des nombres compris entre 230 ± 6° et 243 ± 20° [*J. Phys. Rad.* (sous presse)].

([7]) Mironov et Prokudina, *Ann. Geophys.*, 14, 1958, p. 364.

([8]) Heppner et Meredith, *J. Geophys. Res.*, 63, 1958, p. 51-65.

([9]) W. G. Stroud, W. Nordberg et W. R. Bandeen, *Spece Research*, H. Hallman, North Holland publishing Co, Amsterdam, p. 117-143.

([10]) Bates et Nicolet, *J. Geophys. Res.*, 55, 1950, p. 301.

(*Observatoires de Lyon et de Haute-Provence.*)

BOTANIQUE. — *Chez* Lemna *et* Spirodela, *les caractères de bourgeonnement des populations permettent d'évaluer la fréquence de reproduction sexuée.* Note (*) de M. **Jean-Louis De Sloover**, transmise par M. Pierre Martens.

Dans une région donnée, une espèce a fleuri d'autant plus souvent qu'un plus grand nombre de ses populations possède des frondes + à droite et à gauche en proportion voisine de l'égalité.

Les genres *Lemna* et *Spirodela* ont des frondes libres ou réunies en petit nombre. Chaque fronde possède, à sa base, deux poches latérales contenant, chacune, une série de bourgeons formés successivement. Dans chaque poche, un seul bourgeon se développe à la fois, et l'un des deux est plus développé et qualifié de bourgeon +. Les frondes se multiplient activement par voie végétative. Toutes les frondes nées de cette manière sont homodromes de leur fronde-mère, ce qui signifie qu'elles possèdent leur bourgeon + situé du même côté (*fig.* 1).

Lors de la germination de graines (*fig.* 2 et 3), la première fronde (F 1) possède une poche de bourgeonnement unique et axiale. La deuxième fronde (F 2) a une poche unique également, mais latérale. La troisième fronde (F 3) possède la structure habituelle, décrite à l'alinéa précédent, et son bourgeon + (F 4 +) est situé du même côté que F 3 l'était sur F 2. Toutes les frondes issues d'une seule graine sont homodromes. Mais une population quelconque fructifiée donne toujours 50 % de graines dont les frondes produites ont leur bourgeon + à droite, et 50 % à gauche. Par exemple, une population de *Lemna gibba* à frondes plates, récoltée à Yvoir (province de Namur), donna 127 graines analysables. 64 possédaient leur bourgeon + d'un côté et 63 de l'autre. Pourtant les trois quarts des frondes fleuries avaient leur bourgeon + du même côté.

Ces observations nous permettent de conclure comme suit. Si nous rencontrons une population dont toutes les frondes ont leur bourgeon + du même côté, c'est qu'elle n'a jamais fleuri, ou, du moins, n'a jamais produit de graines fertiles. Si, à l'inverse, la population étudiée montre une moitié de frondes à bourgeon + à droite et l'autre moitié à gauche, deux explications sont possibles. Ou bien elle provient d'un nombre égal de frondes de chaque sens, multipliées végétativement, ou bien elle est de provenance quelconque, mais avec floraison fréquente. Il est aisé de voir que la première éventualité a d'autant moins de chance de se vérifier que l'échantillon ayant servi à coloniser la station étudiée était plus réduit, cas sans doute le plus fréquent. La probabilité est donc grande qu'une population contienne une quantité de frondes de chaque sens d'autant plus voisine de 50 % qu'elle fleurit souvent. La plupart des populations auront cependant une composition intermédiaire. C'est une étude statis-

tique qui permettra de décider. La méthode n'est donc valable que pour un ensemble de populations, pour une région.

Pour quatre espèces, le tableau ci-après donne les nombres de frondes à bourgeon + à droite (D) et à gauche (G), comptés dans des populations venant des environs de Furnes (province de Flandre occidentale). On voit déjà que, si nos déductions sont correctes, *Spirodela* doit fleurir fort peu, *Lemna gibba*, par exemple, devant fleurir plus souvent.

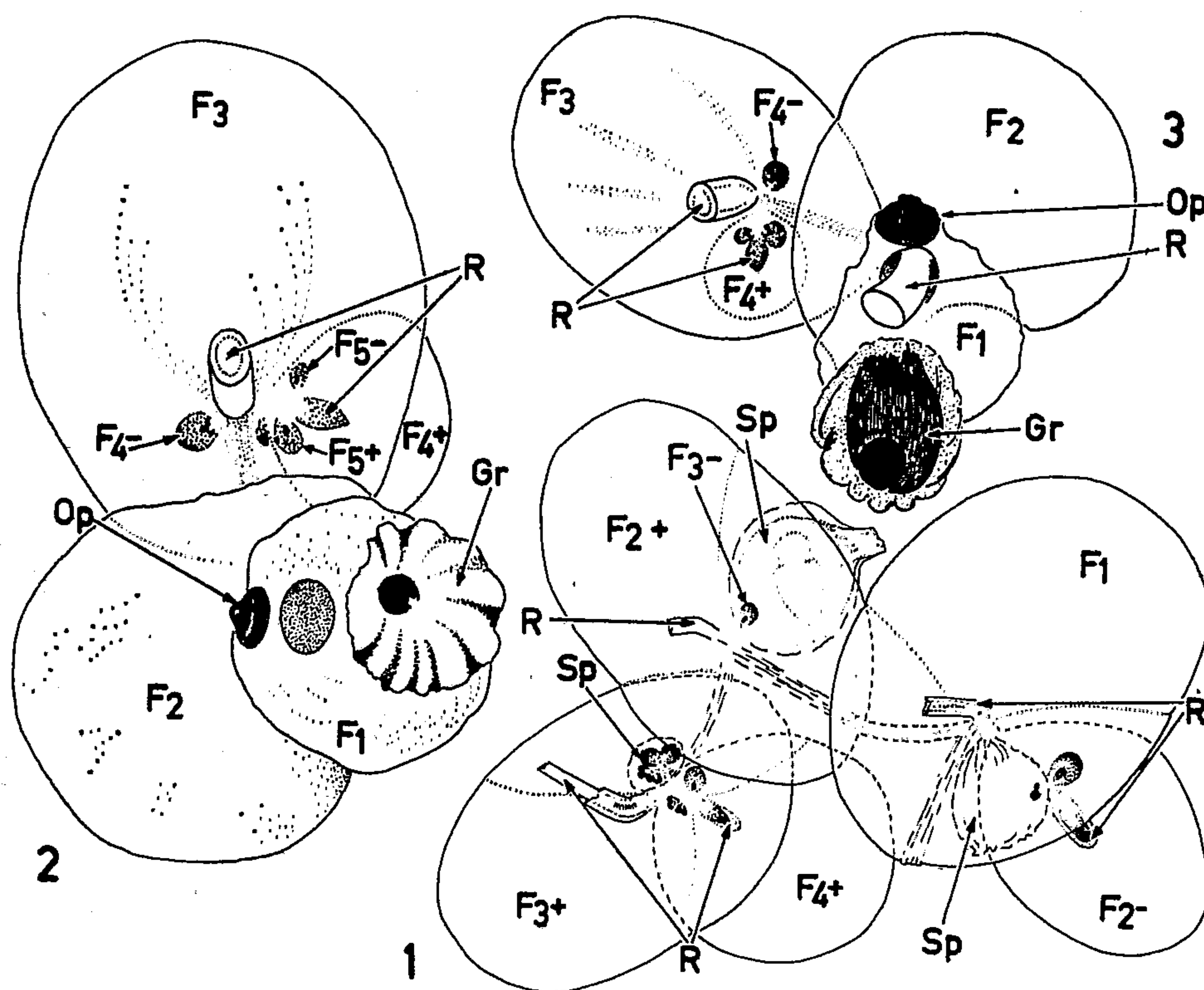


Fig. 1 : Fronde de *Lemna minor* en bourgeonnement et en fleurs, vue du dessous (G × 17); les bourgeons + sont à gauche, les fleurs à droite, du côté —. Fig. 2 : *Lemna gibba* à frondes plates, figure de germination vue du dessous (G × 34); les bourgeons + sont à droite. Fig. 3 : Id.; les bourgeons + sont à gauche.

Abréviations : F 1 ... F 2, frondes successives; +, bourgeon le plus développé; —, bourgeon le moins développé; Sp, spathe; R, racine; Op, opercule de la graine; Gr, graine.

Mais on peut calculer un *indice de floraison* qui exprime l'équilibre ou le déséquilibre entre les deux sortes de frondes :

$$100 - \frac{d_1 + d_2 + \ldots + d_n}{n},$$

d_n étant la différence entre le pourcentage de frondes « gauche » et « droite », ou *vice versa*, pour la $n^{\text{ième}}$ population. Exemple pour *Lemna minor* :

$$100 - \frac{92 + 80 + 18 + 26 + 65 + 86 + 88}{7} = 35.$$

Pour la région de Furnes, entre le 15 et le 30 juillet 1961, nous avons observé en fleurs 8 populations de *Lemna gibba* sur 37 rencontrées; 3 de *Lemna minor* sur 43; aucune population de *Lemna trisulca* ni de *Spirodela polyrrhiza* ne fleurissait à cette époque.

	Lemna trisulca		*Lemna gibba*		*Lemna minor*		*Spirodela polyrrhiza*	
	G.	D.	G.	D.	G.	D.	G.	D.
Nombre de frondes comptées	66	34	56	44	96	4	3	144
	40	60	124	20	90	10	7	93
	37	98	90	10	118	82	0	145
	38	37	41	33	37	63	0	100
	47	53	50	50	35	165	-	-
	-	-	-	-	7	93	-	-
	-	-	-	-	6	94	-	-
Indice	79		65		35		4	
Floraisons	0		22		7		0	

Ces données nous permettent de mettre en parallèle (au bas du tableau) l'indice de floraison calculé et le pourcentage de floraisons observées. Pour les *Lemna gibba* et *minor* et pour le *Spirodela* la correspondance est bonne. Par contre, *Lemna trisulca* possède l'indice le plus élevé alors que nous ne l'avons jamais vu en fleurs ! L'explication est sans doute la suivante. Nos observations datent de la fin du mois de juillet, alors que *Lemna trisulca* fleurirait en mai, avant les autres espèces. Ceci montre précisément l'intérêt de notre méthode de calcul des fréquences de floraison, qui tient compte de toutes les reproductions par graines ayant eu lieu depuis l'origine de la population.

Les résultats exposés ici sont basés sur un nombre limité de données. Il serait instructif de les étendre à différentes régions et de préciser les époques de floraison.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(*Université de Louvain, Institut Carnoy,*
Laboratoire de Cytologie et de Botanique.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Modifications cellulaires provoquées par le repiquage dans des prothalles de* Gymnogramme calomelanos (*Filicinées*) *en culture aseptique.* Note (*) de M. BERNARD VAUDOIS, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les cellules des ailes des prothalles ont des chloroplastes globuleux à petits grains d'amidon. L'excitation due à la coupure provoque une amylogenèse qui déforme ces plastes et leur donne un aspect caractéristique. Toutes les cellules qui se cloisonneront possèdent, préalablement, cette forme de plastes « activés ». Elles la garderont jusqu'au-delà de la division cellulaire.

Les prothalles, extraits d'une colonie prothallienne cultivée en milieu aseptique, présentent la même organisation que ceux qui se développent dans la nature. Le coussinet médian est constitué de trois à quatre assises cellulaires; les ailes, d'une seule assise. Ces deux parties bien tranchées sont reliées par une faible zone comportant deux assises cellulaires. Les chloroplastes sont de tailles et de formes différentes suivant ces régions. Dans le coussinet, ils sont volumineux (9 μ environ), bourrés de lentilles d'amidon, qui leur donnent un aspect très caractéristique en « ballon de cuir » (*fig.* 4). Dans le bord des ailes, ils sont plus petits (4,5 μ environ), de forme globuleuse et renferment des grains d'amidon bien visibles et variables par la taille et le nombre (*fig.* 2). La partie intermédiaire contient des chloroplastes de taille et de forme intermédiaires entre les deux types précédemment décrits (*fig.* 3). Tous ces chloroplastes sont localisés le long des parois supérieures et inférieures. Seules font exception les cellules du bord des ailes, où ils sont plus disséminés.

Au moment du repiquage, le prothalle est coupé en plusieurs morceaux qui sont répartis dans le milieu neuf et stérile. Ce sont les modifications cellulaires consécutives à ce repiquage, que nous nous sommes proposé d'étudier en ayant recours à des expériences de découpage rationnel de la partie supérieure de l'aile (*fig.* 1) et en s'y limitant strictement.

Une première réaction à la coupure consiste en un changement dans la répartition des chloroplastes. Alors qu'ils étaient disposés uniformément sur les faces supérieures et inférieures des cellules, ils se répartissent en chapelets (*fig.* 8) dans les trabécules cytoplasmiques, si bien que, dans les mêmes conditions d'observation, c'est-à-dire vus de face, leur nombre paraît avoir diminué. Simultanément le contour des chloroplastes devient irrégulier et même pustuleux, phénomène qui sera étudié ultérieurement. Puis, peu à peu, ils changent d'aspect et se transforment en « ballons de cuir » analogues par la forme, mais non par la taille, à ceux des cellules du coussinet. Dans un dernier stade, ils s'agglomèrent autour du noyau, formant des amas verts (*fig.* 7) très denses au centre des cellules qui sont alors en voie de cloisonnement.

Ces phénomènes n'ont pas lieu simultanément dans toutes les cellules du fragment transplanté. La modification débute dans les cellules voisines

de la coupure parallèle au coussinet, puis se propage peu à peu jusqu'au bord naturel. On penserait que les cellules voisines de l'autre coupure réagissent pareillement. Il n'en est rien : le prothalle, dans son apparente simplicité, montre une polarité bien marquée; dans ce cas, elle se manifeste du coussinet vers le bord des ailes.

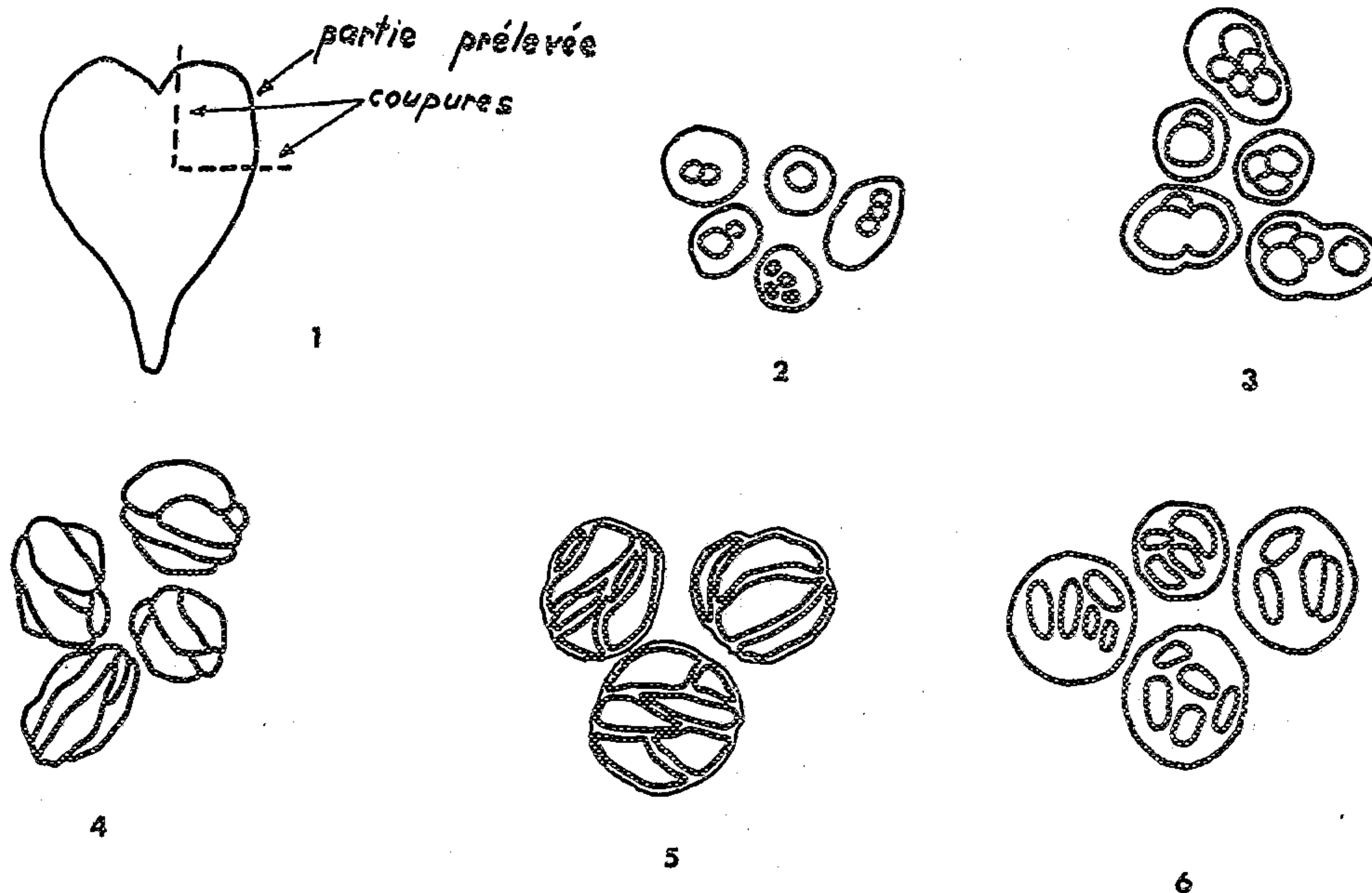


Fig. 1. — Schéma du découpage des prothalles.
Chloroplastes *in vivo* : Fig. 2 : dans le bord naturel. — Fig. 3 : dans le milieu de l'aile. — Fig. 4 : dans le coussinet. — Fig. 5 : comme la figure 4, mais sur coupe colorée. — Fig. 6 : grains d'amidon en forme « d'œufs de fourmi ».

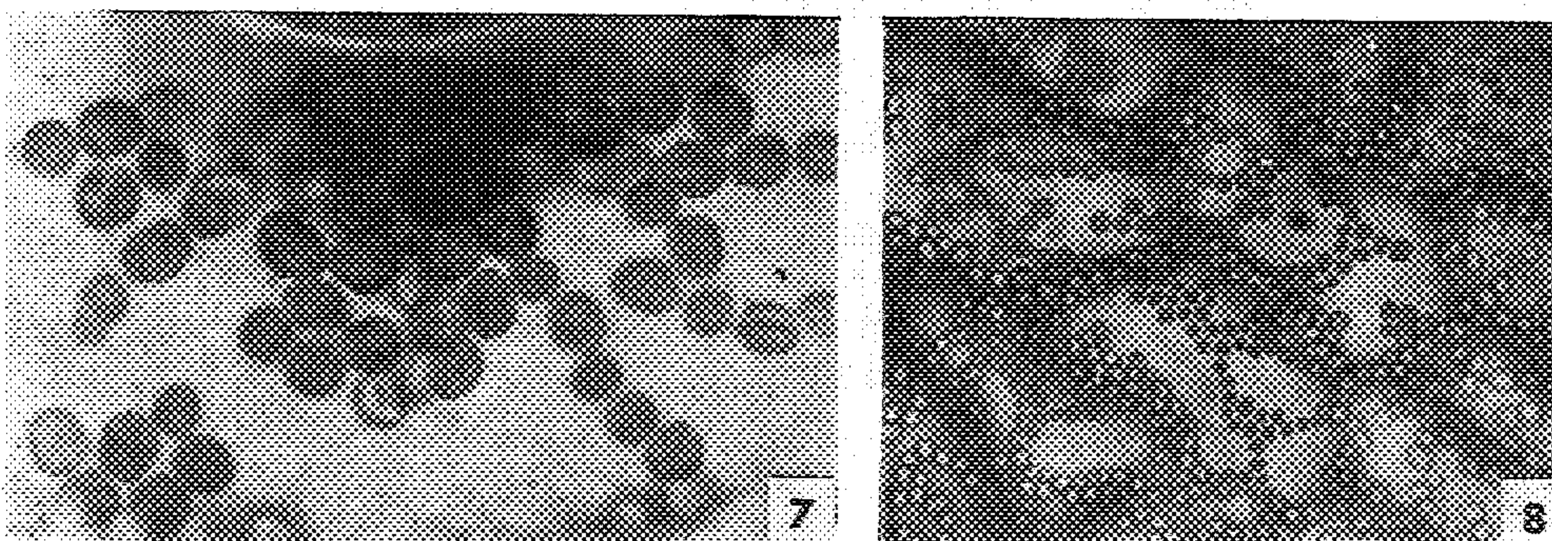


Fig. 7. — Forme particulière des chloroplastes dans les cellules en recloisonnement.
Fig. 8. — Disposition « en chapelets » des chloroplastes.

Le groupement des chloroplastes autour du noyau, lors de la mitose, est un phénomène très répandu chez les Végétaux [1]. On le constate, à l'état naturel, dans la cellule terminale du très jeune prothalle, cellule qui, par sa multiplication, produira la lame verte. Il a aussi été décrit pendant la prolifération des tissus cultivés *in vitro* [3]. Ce qui est parti-

culier dans le cas du *Gymnogramme*, c'est la forme qu'affectent les chloroplastes sous l'excitation et qu'ils gardent jusqu'à la division. Heitz [2] et Buvat [3] ont signalé des plastes ovoïdes qui, de profil, avaient l'aspect en « ballon de cuir », alors que, de face, ils paraissaient globuleux. Par des coupes de matériel vivant et de matériel fixé, il a été constaté que les plastes des prothalles n'ont pas de formes différentes selon qu'on les regarde de face ou de profil. C'est dans le temps et sous l'excitation que leur forme se modifie. Cette excitation peut être diverse : coupure, pression, fixation mal adaptée. Les plastes fixés au Meves sont tous en « ballon de cuir », même dans le bord des ailes. Ils ont, en effet, eu le temps de se modifier pendant les 3 ou 4 heures où les cellules demeurent vivantes après le début de la fixation (ce qui a été vérifié par des expériences de plasmolyse). Les plastes ne sont pas modifiés par le Meves si les cellules sont immergées dans le milieu de Carnoy 90 s avant la fixation.

Comment s'opère la transformation des plastes ? Après découpage, des cellules furent repérées, puis observées à intervalles de temps réguliers. Dans les plastes disposés en chaînettes, les grains d'amidon s'allongent et grossissent, adoptant la silhouette d'un œuf de fourmi (*fig.* 6); ceci s'effectue sans augmentation notable du diamètre du chloroplaste. Puis l'amylogenèse se poursuivant, le plaste prend une forme ovoïde et ridée. A ce point de vue les chloroplastes du *Gymnogramme* se comportent comme ceux du *Brimeura* [3] et réagissent à un traumatisme par une synthèse d'amidon. Les chloroplastes gardent cette forme particulière pendant la division cellulaire et ne reprennent leur aspect normal que lorsque les nouvelles cellules ont atteint leur taille normale.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) KRAFT E. VON MALTZAHN et MARY M. MAC NUTT, *Nature*, 187, n° 4734, 1960.

(2) HEITZ, *Planta*, 26, 1937.

(3) BUVAT, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 5-6, 1944-1945.

(*Laboratoire de Biologie végétale*, n° 5,
1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

CYTOPHYSIOLOGIE. — *Sur la sécrétion par certaines Cyanophycées de substances stimulant la multiplication cellulaire.* Note (*) de MM. **Marcel Lefèvre**, **Guy Laporte** et **Olivier Flandre**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Certaines Cyanophycées sécrétent en culture, en milieu strictement synthétique et dans des conditions données de température et de lumière, des substances favorisant la multiplication des cellules végétales et animales. Des applications de cette propriété en thérapeutique vétérinaire et humaine ont donné des résultats nettement encourageants.

Poursuivant les recherches entreprises depuis 1946 sur les substances actives sécrétées par les Algues, nous avons étudié les propriétés biologiques de filtrats de cultures de certaines Cyanophycées [1].

Ces recherches avaient eu comme origine des observations effectuées dans les collections d'eau naturelles stagnantes.

En effet, lorsque, dans ces eaux, certaines espèces d'Algues deviennent fortement dominantes, les autres espèces disparaissent et n'existent plus qu'à l'état sporadique.

Lorsque l'Algue dominante disparaît en raison de la concentration de ses propres produits de désassimilation (autoantagonisme), les espèces inhibées reprennent une multiplication active.

Nous en avions déduit que les Algues dominantes excrètent des substances inhibitrices vis-à-vis des autres espèces (hétéroantagonisme).

Ces prévisions furent vérifiées par de nombreuses expériences de laboratoire réalisées au moyen de cultures cloniques d'Algues appartenant à des genres très différents.

Mais, au cours de ces recherches, nous avions également remarqué que certaines espèces, loin de présenter des propriétés inhibitrices, favorisaient au contraire hautement la multiplication d'autres espèces.

Les conclusions générales de ce travail étaient que le comportement des Algues, en ce qui concerne la production de substances actives, était étroitement comparable à celui des Bactéries et des Champignons inférieurs, et qu'elles pouvaient de ce fait, être utilisées à des fins thérapeutiques.

Cette dernière hypothèse fut heureusement vérifiée à la Station thermale de Bagnères-de-Bigorre.

Les Algues semblant présenter le maximum d'intérêt dans la production de substances actives stimulantes sont les Cyanophycées d'eaux thermales.

Nous avons alors cherché à mettre au point une méthode de culture rapide de ces Algues.

Nous les cultivons finalement dans un milieu strictement synthétique (milieu dit : LH) composé spécialement dans ce but et renfermant uniquement des sels minéraux et des oligoéléments.

La température et l'éclairement ont une influence considérable sur la production des substances actives : telle espèce, par exemple, croissant

avec une rapidité moyenne à la température de 30°C et sous un éclairement de 1500 lx, fournit des substances actives. A une température de 40°C et sous éclairement de 5 000 lx, elle croît beaucoup plus vite mais ne fournit plus de substances actives.

Des cultures sur milieu solide sont faites également en LH, mais additionné de 10 °/₀₀ d'agar.

Les propriétés des filtrats de cultures liquides ont d'abord été éprouvées sur un certain nombre d'Algues unicellulaires.

Il a été reconnu que ces filtrats ne présentaient aucune propriété antibiotique vis-à-vis de ces Algues, mais, bien au contraire, stimulaient énergiquement leur multiplication.

Ceci nous a conduits à découvrir un test permettant d'apprécier le degré d'activité de nos filtrats.

En effet, certaines Algues ne se multiplient pas dans un milieu de culture trop concentré. Elles meurent en quelques heures : 24 h en moyenne.

Mais si l'on ajoute à ce milieu une très faible proportion d'un de nos jus actifs (1/200e par exemple), la multiplication de l'Algue devient immédiatement possible et même excellente.

Étant donné la faible quantité de filtrat actif introduit dans le milieu, le déclenchement de la multiplication ne saurait être attribué à une dilution de ce milieu.

Si l'on ajoute une petite quantité d'un filtrat actif à une culture *normale* d'une Desmidiacée, par exemple, on constate que le rythme de multiplication est accéléré : telle espèce ne donnant normalement qu'une division par 48 ou 72 h, en donne une par 24 h.

Mais, ce rythme ne peut se soutenir longtemps : les cellules trop forcées ne peuvent reconstituer totalement leurs inclusions entre deux divisions. Elles s'épuisent et finissent par périr.

On constate d'autre part que, dans des conditions constantes de température et de lumière, le nombre des multiplications en un temps donné est en rapport avec l'activité du filtrat et avec la quantité ajoutée.

Ceci nous a permis de sélectionner les souches de Cyanophycées produisant les substances les plus efficaces et d'apprécier le moment où les cultures présentent le maximum d'activité.

Des essais faits sur Bactéries pathogènes n'ont pas mis en évidence des propriétés soit antibiotiques, soit bactériostatiques de nos filtrats, mais bien plutôt une stimulation de la multiplication.

Sur tissus végétaux (fragments de tubercules de topinambour) M. J. P. Nitsch a reconnu une nette action se traduisant par une accélération de la division et un grandissement des cellules (²).

Les essais entrepris par l'un de nous sur tissus animaux au Laboratoire de thérapeutique de l'Institut de Biologie de Montpellier ont fourni des résultats fort intéressants :

Dans des séries de tests sur cultures de fibroblastes embryonnaires de poulet, une nette action de nos filtrats a été constatée; la vitesse de croissance des cultures est notablement accrue par rapport aux témoins. Après coloration on observe une augmentation du nombre des mitoses et de la multiplication cellulaire ainsi qu'une intense production de macrophages.

Cette très intéressante propriété expliquerait les résultats constatés au cours des applications thérapeutiques : détersion et désinfection rapide des plaies, même gangrénées, bien que nos substances ne présentent pas *in vitro* de propriétés bactéricides ou bactériostatiques.

Il semble bien que la connaissance des propriétés biologiques des substances actives sécrétées par les Algues soit de nature à apporter une notable contribution à la solution des problèmes posés par les interactions entre êtres vivants dans les collections d'eaux naturelles ou les sols et aussi qu'elle puisse conduire à des applications pratiques.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) M. Lefèvre, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 107; M. Lefèvre, M. Nisbet et H. Jakob, *Verhandlung der Intern. Vereinig.. für Theor. und angewand. Limnol.*, 10, 1949, p. 259-264; M. Lefèvre et H. Jakob, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 234; *Bull. Soc. Bot. du Nord de la France*, 2, 1949, p. 86-89; *Comptes rendus*, 230, 1949, p. 2226; M. Lefèvre. H. Jakob et M. Nisbet, *Trav. Assoc. Int. de Limnol.*, 11, 1951, p. 224; *Ann. Stat. cent. d'Hydrobiol. appliq.*, 4, 1952, p. 5-198; *Bull. Soc. franç. Physiol. végét.*, 1959.

(2) M. Nitsch, sous-directeur du Laboratoire du Phytotron, à Gif-sur-Yvette (C. N. R. S.) a bien voulu procéder à ces essais.

(Centre de Recherches hydrobiologiques du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la culture indéfinie des tissus de* Pelargonium zonale. Note (*) de M. **Fernand Barnoud** et Mme **Andrée Mollard**, présentée par M. Roger Gautheret.

Une souche de tissus de *Pelargonium zonale* est cultivée depuis février 1960 sur le milieu minéral de Heller en présence d'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique (0,1 mg/l). Un complexe vitaminique formé par de la thiamine (1 mg/l), du méso-inositol (10 mg/l) et du pantothénate de calcium (1 mg/l) a été utilisé pour faciliter les premiers repiquages, mais sa présence dans les milieux de culture ne s'est pas révélée indispensable à l'entretien de la souche en culture indéfinie.

A la suite des résultats infructueux de Hirth et Ryback [1], Mayer [2] a montré qu'il était possible d'obtenir des proliférations volumineuses des tissus de tige de *Pelargonium zonale* sur les milieux de Knop, White et Skoog en utilisant comme facteurs de croissance l'acide naphtalène-acétique et diverses vitamines.

A partir des cals de néoformation obtenus par culture de fragments de tiges présentant une structure secondaire bien développée, nous avons pu isoler une souche de ces tissus dont la croissance se poursuit avec régularité depuis plus de deux ans. Les explantats ont été cultivés sur le milieu de Heller additionné des microéléments suivant la formule de Ball [3] et renfermant :

— soit 0,1 mg/l d'acide indol-β-acétique (A. I. A.);

— soit 1 mg/l d'A. I. A.;

— soit 1 mg/l d'A. I. A. et 10 % de lait de coco;

— soit 0,1 mg/l d'acide 2.4-dichloro phénoxyacétique (2.4-D).

L'élimination des tanins qui diffusent dans le milieu nutritif a été réalisée par des repiquages successifs, à quelques jours d'intervalle, pendant les premières semaines de culture. Aucune prolifération notable n'est possible sans cette précaution initiale.

Dans ces conditions une proportion importante des fragments de tige a formé des cals constitués par des tissus mous et translucides, non chlorophylliens, bien que les cultures placées en salle conditionnée à 20°C aient été exposées à une lumière diffuse. Le repiquage de ces tissus a été effectué sur des milieux identiques aux précédents mais dans le but de stimuler la croissance nous avons ajouté à ces milieux de l'aneurine (1 mg/l), du mésoinositol (10 mg/l), du pantothénate de calcium (1 mg/l).

Quelle que soit la concentration en A. I. A. la croissance a été faible et ces diverses séries n'ont pas permis d'isoler une souche. Par contre, celle contenant du 2.4-D s'est révélée très favorable à la formation de colonies tissulaires volumineuses dont la croissance a été intense et homogène au cours des transferts suivants. Les tissus de cette souche ont gardé leur aspect initial : coloration ambrée, consistance très molle. Ils constituent la souche A. De nombreuses ébauches de racines se sont formées

au cours des premiers repiquages mais ce phénomène s'est atténué par la suite et il ne s'en forme plus actuellement.

L'examen microscopique montre que cette souche est formée de cellules d'aspect parenchymateux groupées en modules de 1 à 2 mm de diamètre. Ces cellules sont de deux types, les unes de grande taille, très allongées (1 000 à 1 500 μ), les autres globuleuses ou sphériques (60 à 400 μ).

Dès le troisième repiquage une partie des colonies tissulaires du groupe A a été portée sur un milieu privé des vitamines introduites initialement. Ces tissus constituent la souche B. Leur croissance s'est ralentie au cours des premiers passages mais après 18 mois de culture parallèle, les deux souches ainsi isolées ne présentent plus de différence notable dans leur croissance. Les vitamines utilisées ne sont donc pas indispensables à l'entretien des tissus de *Pelargonium*. Nous ignorons toutefois si leur présence est nécessaire pour assurer le succès des premiers repiquages. Nous pensons pouvoir le préciser par de nouvelles expériences.

Enfin, signalons que des tissus de la souche B placés sur le milieu de Heller sans 2.4-D, prolifèrent normalement depuis six mois et ont subi trois repiquages. Il est possible qu'il s'agisse ici d'un phénomène de sensibilisation au 2.4-D identique à ceux observés sur de nombreuses souches vis-à-vis de l'acide indol-β-acétique.

A notre connaissance, la culture indéfinie des tissus de *Pelargonium zonale* n'avait pas été réalisée jusqu'ici.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) L. HIRTH et B. RYBACK, *Rev. gén. Bot.*, 56, 1949, p. 496-506.
(2) L. MAYER, *Planta*, 47, 1956, p. 401-406.
(3) E. BALL, *Amer. J. Bot.*, 33, 1946, p. 301-318.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le pétiole est-il, pour la migration des éléments minéraux, un organe de régulation?* Note (*) de M. **Jules Carles**, présentée par M. Raoul Combes.

Le pétiole diffère beaucoup par sa composition des organes qui l'environnent; il est souvent beaucoup plus riche qu'eux en certains éléments tels que le calcium, le magnésium, l'azote soluble, pour la migration desquels il joue peut-être un rôle régulateur.

Le pétiole a parfois une composition chimique intermédiaire entre celle du nœud qui le porte et du limbe porté par lui, mais cette composition est souvent tout à fait imprévisible.

Pour les acides organiques de la Vigne, nous avons signalé que le pétiole pouvait occuper toutes les situations possibles par rapport aux organes qui l'entourent : intermédiaire entre le limbe et le nœud, comme pour l'acide malique ou l'acide tartrique, inférieur aux deux, comme pour l'acide citrique, supérieur aux deux, comme pour l'acide quinique ([1]). Cette situation excentrique est très fréquente pour les pétioles d'une Vigne que nous avons étudiée avec les Services Agronomiques de l'Office National Industriel de l'Azote et nous voudrions en présenter ici quelques aspects typiques ([2]).

Considéré dans son ensemble, l'azote organique offre un exemple de répartition que nous pouvons appeler normale, avec les limbes plus riches que les pétioles qui sont à leur tour plus riches que les nœuds, et cette situation est commune à toutes les feuilles du sarment et à toutes les époques de l'année (tableau II).

Tableau I.

Azote soluble en grammes pour 100 g *de poids sec dans le bas*, B, *le milieu*, M, *et le haut*, H, *du sarment.*

	N ammoniacal.			N nitrique.			N organique soluble.		
	B.	M.	H.	B.	M.	H.	B.	M.	H.
Limbe.....	0,04	0,08	0,12	0,03	0,05	0,13	0,15	0,14	0,12
Pétiole....	0,26	0,65	1,25	0,23	0,61	1,53	0,28	1,03	1,20
Nœud.....	0,03	0,11	0,44	0,02	0,10	0,36	0,05	0,05	0,38

Il n'en est pas de même pour l'azote soluble que nous pouvons subdiviser en azote minéral — ammoniacal ou nitrique — et organique représenté par les acides aminés, les peptides ou même certains protides de faible poids moléculaire : sous toutes ces formes, l'azote soluble est nettement plus abondant dans le pétiole que partout ailleurs.

L'azote nitrique et l'azote ammoniacal ont une répartition tout à fait comparable : leur taux est du même ordre de grandeur dans le sarment qui les porte et dans le limbe qu'ils portent, mais ce taux est de 5 à 12 fois supérieur dans le pétiole.

Dans la mesure où l'on s'écarte du tronc, l'azote soluble augmente considérablement dans le sarment et cette augmentation se répercute dans le pétiole. Cependant, le taux du pétiole augmente relativement moins vite que celui du sarment, tant et si bien que le rapport taux du pétiole/taux du sarment diminue, ce rapport étant d'autant plus grand que l'azote est moins abondant dans la plante.

Tandis que se modifie le rapport pétiole/sarment, le rapport pétiole/limbe demeure à peu près identique et se maintient plus ou moins égal à 8.

Ce rôle apparent de régulateur que prend le pétiole pour l'azote soluble pourrait s'expliquer peut-être par le métabolisme de l'azote et ses transformations à l'intérieur de la plante, mais cette explication ne vaut plus pour le calcium et le magnésium dont la répartition rappelle par d'assez nombreux traits celle de l'azote soluble.

Le limbe des feuilles s'enrichit lentement en calcium au cours de l'année et l'on aurait tendance à en conclure que le calcium met beaucoup de temps pour arriver au niveau des feuilles; il en est tout autrement si l'on considère les pétioles qui sont presque aussi riches au mois de mai qu'au mois de septembre. Le sarment, en revanche, tend à s'appauvrir, surtout dans les parties les plus éloignées du tronc et finit par avoir le même taux du haut en bas, alors qu'au mois de mai il était beaucoup plus riche dans le haut.

TABLEAU II.

Taux en grammes pour 100 g *de poids sec*
en mai, *I*, *à la véraison*, *II*, *à la maturité*, *III*.

	Bas du sarment.			Haut du sarment.		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Azote organique :						
Limbe	2,87	2,60	1,72	3,59	–	2,09
Pétiole	1,48	1,31	1,26	1,94	0,86	0,87
Nœud	1,35	0,51	0,48	1,75	0,40	0,68
Calcium :						
Limbe	1,35	2,36	3,35	1,35	2,37	3,34
Pétiole	3,24	2,87	4,81	4,86	2,61	4,02
Nœud	1,24	0,79	0,97	2,69	0,98	1,15
Magnésium :						
Limbe	0,16	0,20	0,20	0,18	0,26	0,29
Pétiole	0,17	0,63	0,80	0,10	0,46	0,76
Nœud	0,12	0,11	0,13	0,21	0,13	0,17

Contrairement à ce que certains auteurs supposent, le calcium arrive donc très vite au sommet des sarments et dans les feuilles, mais s'accumule dans le pétiole d'où il ne passe que lentement et progressivement dans le limbe.

Le magnésium arrive aussi vite que le calcium dans le haut du sarment qui est au mois de mai deux fois plus riche au sommet qu'à la base. Il passe tout de suite dans le pétiole, mais, à la différence du calcium, il ne s'y arrête pas et passe très vite dans le limbe; il y passe même si vite que le pétiole des feuilles jeunes est régulièrement plus pauvre que le limbe. Cet état est à rapprocher de celui du pédoncule de la grappe où il est pratiquement impossible de doser le magnésium au début de la croissance tellement il est rare, alors qu'il est relativement très abondant dans la grappe et surtout dans les tout jeunes grains.

A partir du mois de mai, les limbes continuent à s'enrichir, mais au lieu de tripler son taux comme le calcium (de 1,35 à 3,35) le magnésium l'augmente seulement d'un cinquième ou d'un tiers (0,16 à 0,20 ou 0,18 à 0,29). Cependant le magnésium continue d'arriver dans le pétiole d'où son passage dans le limbe est de plus en plus freiné, tant et si bien qu'il augmente progressivement jusqu'à la maturité. Tandis que pour le calcium le rapport pétiole-limbe diminue au cours de l'année et passe de 2,4 à 1,4, il augmente régulièrement pour le magnésium et passe de 1,1 à 4.

De tels faits montrent que les éléments sont indépendants les uns des autres dans leur comportement, que certains entrent plus facilement dans le pétiole qu'ils n'en sortent et que cet organe ne saurait être considéré comme un simple lieu de passage dont on peut ne pas tenir compte quand on établit des gradients : le pétiole joue un rôle important dans les migrations qui sont, jusqu'à un certain point conditionnées par lui.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) J. Carles et A. Alquier-Bouffard, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 925.

(2) Pour plus de détails *voir* J. Carles, *Contribution à l'étude de la physiologie du pétiole et du problème des migrations* [*Ann. Botan.* (sous presse)].

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Toulouse.*)

ZOOLOGIE. — *Répartition des cellules de Zenker et détermination spécifique de* Asellus (Asellus) aquaticus *Linné* sensu *Racovitza et* Asellus (Proasellus) meridianus *Racovitza.* Note (*) de Mme **Marie-Louise Balesdent-Marquet**, présentée par M. Louis Fage.

De nombreux prélèvements d'*Asellus aquaticus* en Lorraine m'ont amenée à déterminer des exemplaires de la deuxième espèce épigée locale *A. meridianus.* On rencontre la première assez fréquemment, la seconde est bien plus rare. Certaines stations pourtant sont mixtes, et, lorsque les représentants des deux espèces cohabitent, une détermination rigoureusement individuelle s'impose; pour le biologiste qui expérimentera sur ce matériel, elle doit obligatoirement se faire sur les Aselles *vivants*, c'est-à-dire sans le secours des dissections d'appendices souvent nécessaires et sans un séjour trop prolongé sous la lampe des microscopes stéréoscopiques.

Critères de détermination des deux espèces, in vivo. — La détermination classique établie par G. E. Racovitza (1919) ([1]) et reprise par P. A. Chappuis (1949) ([2]) repose sur des différences morphologiques du squelette externe que nous allons envisager du point de vue du biologiste. Le nombre d'articles du fouet antennaire (inférieur ou supérieur à 50) est un critère peu valable à lui seul vu la mobilité et la fragilité de ces appendices; par ailleurs, dans un travail de systématique sur les Isopodes Cirolanides, M. Nourisson (1956) ([3]) a noté des différences dans le nombre des articles d'une même paire allant jusqu'à sept unités. Les caractéristiques qu'offrent les maxilles I demandent leur extraction. L'apophyse propodiale du péréiopode I caractéristique de *A. aquaticus* est facile à observer, mais n'existe que chez les mâles adultes. Les différences chaetotaxiques des péréiopodes IV exigent des montages. La morphologie des pléopodes I et II chez le mâle ou II seuls chez la femelle s'avère de très loin le meilleur critère, mais l'observation précise de ces appendices n'est pas aisée sur le vivant, particulièrement sur les exemplaires de petite taille, et d'autant moins que les Aselles, posés sur le dos, replacent inlassablement leurs péréiopodes VII sur les premiers pléopodes.

Pourtant, un observateur exercé distingue à l'œil nu les adultes vivants des deux espèces, placés côte à côte; cela tient à des différences de taille et de forme des appendices et des segments qui demanderaient des mesures pour devenir des critères rigoureux, D. J. Scourfield (1940) ([4]) avait trouvé un moyen facile de détermination, établi à partir des différences de la répartition pigmentaire céphalique. J. P. Henry et G. Magniez (1961) ([5]) viennent de montrer que ce critère n'est pas valable, car il existe des types de répartition pigmentaire intermédiaire; je suis tout à fait de leur avis, d'autant plus que l'intensité de la pigmentation mélanique présente des variations considérables, soit individuelles, soit pour l'ensemble de certaines populations.

Pour séparer rapidement les individus vivants des deux espèces, j'utilise une méthode facile, valable même pour les *pulli* à la sortie de la poche incubatrice maternelle; son principe repose sur la répartition spécifique des cellules de Zenker. Ces groupes de grosses cellules bourrées de fines concrétions blanches furent signalées en 1854 par Zenker ([6]) qui donna un schéma très simplifié de leur disposition chez *aquaticus*. Neuf auteurs au moins ont repris cette étude, mais le travail le plus sérieux reste celui de G. Mödlinger (1934) ([7]) qui a fait une étude histologique et biochimique de ces formations chez *aquaticus*.

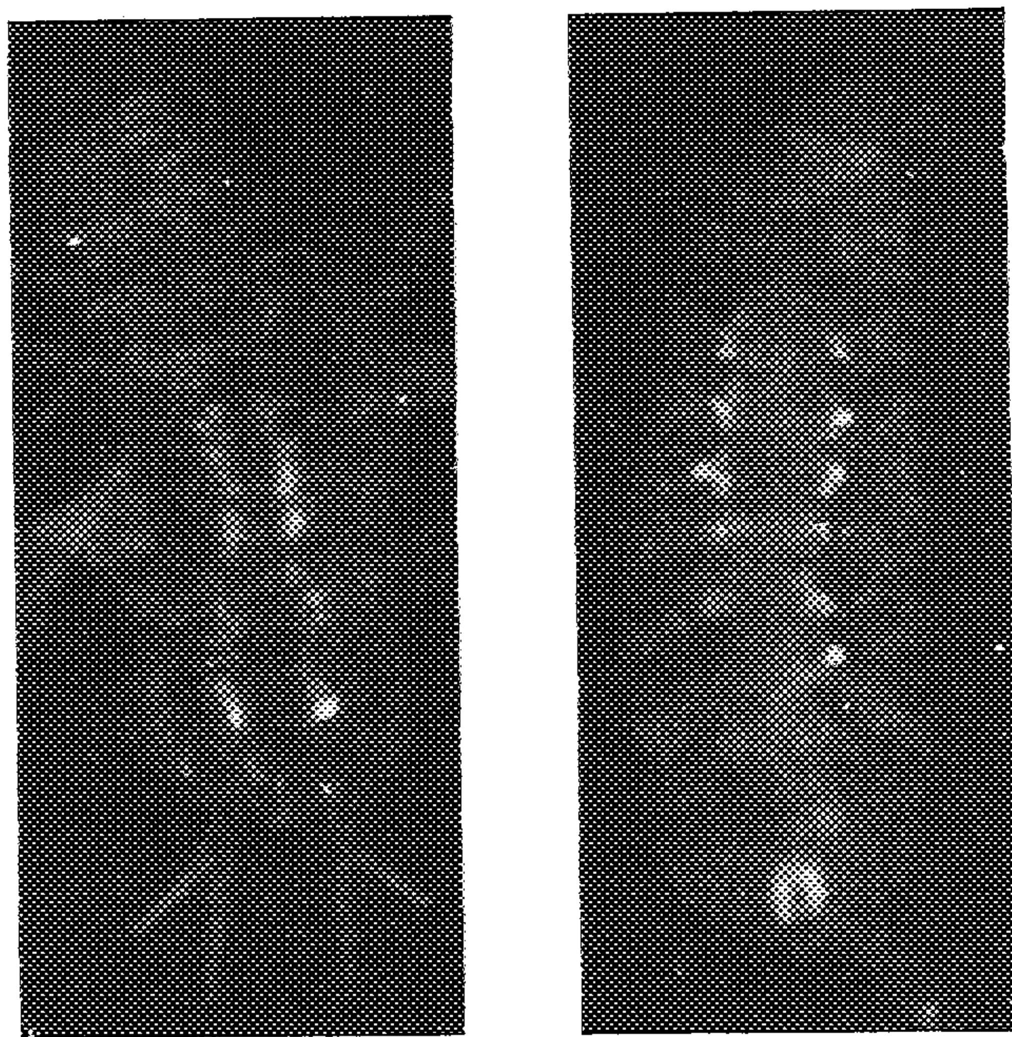


Fig. 1. — *Asellus aquaticus* ♂. Corps de 5 mm de long. Face tergale.
Fig. 2. — *Asellus meridianus* ♂. Corps de 4,5 mm de long. Face sternale.

Ces amas, de teinte ivoire, visibles en partie à l'œil nu et totalement à la loupe, présentent une répartition absolument différente dans l'une et l'autre de ces espèces. Avec la méthode classique de conservation des Arthropodes dans l'alcool à 70°, ils deviennent progressivement invisibles au fur et à mesure que l'hypoderme et les muscles s'opacifient. C'est sans doute la raison pour laquelle cette différence anatomique n'a pas été signalée par les systématiciens.

Répartition des cellules de Zenker chez A. aquaticus (*fig.* 1). — Ces cellules occupent une position essentiellement péricardique. On les observe sous l'hypoderme tergal dans les péréionites V, VI, VII, par groupes de quelques unités, à droite et à gauche du cœur; dans le pléon, elles forment deux lignes presque continues, plus ou moins régulières dans le prolongement des amas thoraciques. Il existe aussi parfois un petit amas céphalique

médian sous l'hypoderme tergal, mais peu apparent. On peut donc voir facilement sur les exemplaires de toutes tailles observés face dorsale, deux lignes blanches parasagittales, légèrement discontinues, dans toute la moitié postérieure du corps de ces Aselles.

Répartition des cellules de Zenker chez A. meridianus (fig. 2). — Il existe toujours un amas céphalique médian important, visible face tergale. Dans le péréion, ces cellules apparaissent seulement du côté sternal; les groupes cellulaires sont logés sous l'hypoderme, à la base des coxas des péréiopodes de tous les segments thoraciques ou de presque tous, car un ou plusieurs amas peuvent manquer d'un côté ou de l'autre. Dans le pléon, les cellules forment une ligne irrégulière de chaque côté de l'intestin; enfin, on observe une figure périanale très nette en forme de couronne interrompue vers le bord postérieur du pléotelson.

Conclusion. — La détermination spécifique d'*Asellus aquaticus* et *A. meridianus*, établie à partir des différences de répartition des cellules de Zenker, permet d'identifier ces espèces *in vivo* et même aux stades les plus jeunes, ce qui est fort difficile avec les méthodes habituellement employées.

(*) Séance du 17 décembre 1962.
(1) *Arch. Zool. exp. gén.*, 58, 1919, notes et revues, p. 31-43.
(2) *Arch. Zool. exp. gén.*, 86, 1949, notes et revues, p. 78-94.
(3) *Soc. Sc. nat. phys. Maroc*, 36, 1956, p. 103-124.
(4) *Essex Nat.*, 26, 1940, p. 268-270.
(5) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 363.
(6) *Arch. Naturgesch.*, 20, 1854, p. 103-107, tabl. IV, *fig.* 3-6.
(7) *Allat. Közlemenyek*, 31, 1934, p. 42-48.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Nancy.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Inhibition d'activités thalamiques non spécifiques par stimulation des corps striés.* Note (*) de M. George Krauthamer [1] et Mme Denise Albe-Fessard, présentée par M. Robert Courrier.

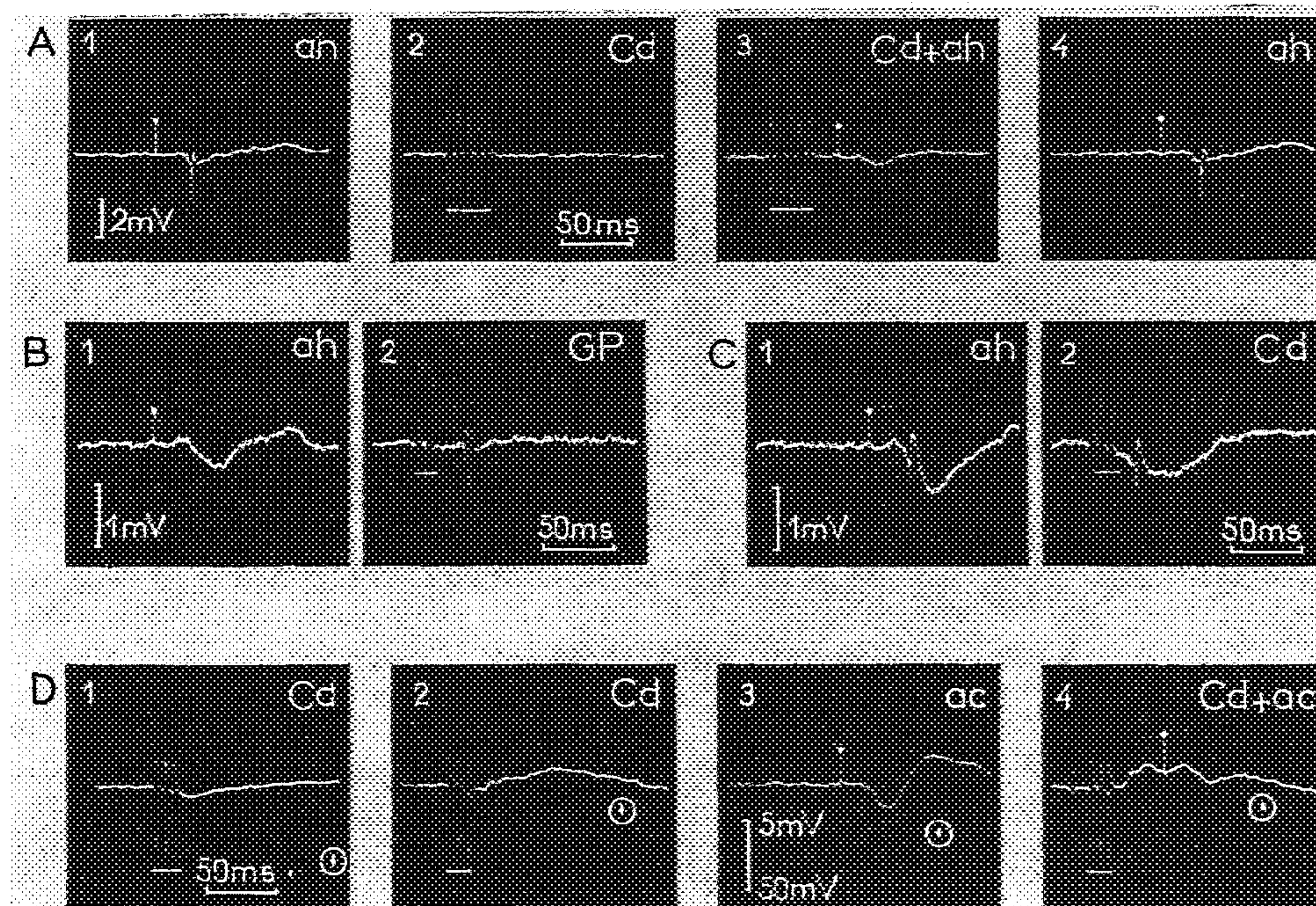
Chez le Chat anesthésié au chloralose, la stimulation répétitive de certaines régions des corps striés entraîne l'inhibition des composantes à caractéristiques convergentes des activités corticales évoquées, ne respectant que les activités dues aux afférences conduites par la voie primaire [2]. Pensant à une localisation sous-corticale possible du niveau où se produit cette inhibition, nous avons d'abord étudié les effets des stimulations striées sur les réponses des structures thalamiques et mésencéphaliques qui relaient les afférences non spécifiques, en utilisant des macrodérivations. L'effet des salves appliquées aux corps striés s'est dans ce dernier cas montré complexe et nous avons observé dans plusieurs structures une combinaison d'effets excitateurs et inhibiteurs [3].

Il convenait donc de pratiquer une analyse plus fine des événements sous corticaux en utilisant la microdérivation. Un premier groupe d'expériences a été réalisé en étudiant le comportement des cellules du centre médian du thalamus, dont les caractéristiques des réponses aux stimulations périphériques sont bien connues [4].

Douze chats anesthésiés au chloralose ont été utilisés; ils étaient munis du dispositif couramment employé pour les dérivations par microélectrode [chambre étanche et descendeur micrométrique, *voir* [4]]. En outre, dans chaque animal étaient placées deux électrodes bipolaires, l'une dans la partie dorsale du noyau caudé, l'autre dans le *globus pallidus*, qui servaient ensuite à appliquer les stimulations répétitives aux structures striées. La position de l'ensemble des électrodes (stimulatrices profondes et microélectrodes de dérivation) était vérifiée après l'expérience sur coupes histologiques. L'ensemble de ce dispositif a permis d'observer pour une même cellule les effets de la stimulation par salve de deux régions différentes des noyaux de la base sur la réponse à un stimulus appliqué à un membre. Nous avons pu étudier jusqu'à présent en détail 73 cellules. Celles-ci se classent en trois groupes :

1. Un premier groupe (*fig.* A et D) (48 cellules) présente à la suite d'une stimulation somatique une réponse à courte latence. Cette réponse est totalement inhibée par la stimulation préalable des noyaux de la base qui elle-même n'a pas fait apparaître de réponse (*fig.*, ligne A). La durée de l'inhibition est de l'ordre de 150-200 ms, analogue à celle que nous avons déjà observée au niveau cortical à l'aide de macroélectrodes. Si aucune réponse n'est visible en dérivation extracellulaire après stimulation des corps striés, au contraire en dérivation intracellulaire une hyperpolarisation de longue durée apparaît, fait qui indique que l'inhibition doit se produire au niveau même de ces cellules (*fig.*, tracé D).

2. Un deuxième groupe, de 7 cellules, ne réagit pas à une stimulation somatique par un départ d'influx efférents; par contre ces cellules répondent par un ou plusieurs influx à la salve appliquée aux corps striés (*fig.* B).



Effets de la stimulation par salves (ces stimulations sont soulignées par un trait horizontal) du noyau caudé (Cd) et du *globus pallidus* (GP) sur la réponse de quatre cellules du centre médian appartenant aux trois groupes décrits dans le texte.

A, B, C, dérivations extracellulaires; D, dérivations intracellulaires.

A. 1, réponse à la stimulation périphérique du membre antérieur homolatéral (ah); 2, aucune réponse n'est visible extracellulairement pour cette cellule, même après qu'une forte salve ait été appliquée au noyau caudé; 3, la réponse d'origine périphérique est inhibée par la même salve appliquée au préalable au niveau du noyau caudé; 4, à titre de contrôle la réponse de la cellule à la stimulation du membre est à nouveau observée.

B. 1, cellule ne répondant pas par un influx à la stimulation des membres (stimulation antérieure homolatérale, ah); 2, un double choc de 4 V appliqué au *globus pallidus* provoque, au contraire, des influx.

C. La cellule répond par des influx : 1, après la stimulation périphérique; 2, à la suite d'une salve (3 V) appliquée au noyau caudé.

D. 1, une salve appliquée au noyau caudé ne donne lieu à aucune réponse visible en dérivation extracellulaire; 2, l'accroissement du potentiel de repos (signalé par le changement de hauteur du point encerclé, échelle d'amplitude du bas) montre que la cellule a été pénétrée par la microélectrode; la même salve donne lieu alors à une hyperpolarisation prolongée (150 ms); 3, un choc périphérique isolé donne lieu en dérivation intracellulaire à une onde lente diphasique (sans influx dans le cas présenté) mais elle appartient bien à la cellule car elle était à peine visible extracellulairement; 4, cette onde lente diphasique est presque totalement supprimée pendant l'hyperpolarisation provoquée par la stimulation striée.

3. Le troisième groupe (18 cellules) est constitué de cellules répondant par des influx efférents aussi bien à la stimulation des quatre membres qu'à celle des noyaux de la base.

Ajoutons enfin que les trois types de cellules sont répartis dans le centre médian tout entier sans aucune organisation topologique; et que l'inhibition aussi bien que l'excitation peuvent être obtenues à partir des deux régions habituellement stimulées dans les noyaux de la base (partie supérieure de la tête du noyau caudé, limite entre le *globus pallidus* et le noyau caudé). Toutefois les paramètres efficaces ne sont pas les mêmes dans les deux régions, et la seconde (GP) est généralement efficace avec un seuil plus bas.

Le fait que la stimulation d'un même point des noyaux de la base excite certaines cellules tandis qu'elle inhibe certaines autres explique la complexité des phénomènes observés par macroélectrodes concentriques dans le centre médian [3] à la suite d'une stimulation du noyau caudé.

L'inhibition que nous avons observée au niveau cortical de ce même type d'activité n'est peut être qu'un reflet des inhibitions que nous venons de décrire au niveau thalamique. Il est possible cependant qu'il existe en outre une inhibition directe au niveau des cellules du cortex ou dans d'autres structures sous-corticales; car rappelons-le ce ne sont pas des inhibitions partielles, mais des inhibitions totales des phénomènes associatifs que nous trouvons au niveau cortical. Une étude analogue à celle que nous venons de présenter, pratiquée à différents niveaux permettra seule de répondre à cette question.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) Boursier du National Institute of Neurological Diseases and Blindness, United States Public Health Service.

(2) G. KRAUTHAMER et D. ALBE-FESSARD, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1443-1450.

(3) G. KRAUTHAMER, *J. Physiol.*, Paris, 54, 1962, p. 357-358.

(4) D. ALBE-FESSARD et L. KRUGER, *J. Neurophysiol.*, 25, 1962, p. 3-20.

(*Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S.*)

ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE — *Étude du chant de deux espèces de Grillons et de leur hybride* (Gryllus commodus *Walker*, Gryllus oceanicus *Le Guillou, Orthoptères.*) Note (*) de Mlle **Yveline Leroy**, présentée par M. Louis Fage.

Les chants d'appel des ♂ de *Gryllus commodus*, espèce australienne, et de *Gryllus oceanicus* de Tahiti diffèrent entre eux. L'analyse du chant de l'hybride ♀ C × ♂O donne quelques indications sur l'hérédité de ce caractère de comportement. La comparaison entre ces résultats et ceux déjà obtenus pour d'autres Gryllides montre l'hétérogénéité du genre *Gryllus*.

Morphologie du chant d'appel sexuel de Gryllus commodus ♂. — Les motifs des signaux sonores d'appel sexuel de *G. commodus*, sont composés de deux cellules rythmiques différentes : la première est formée de trois à quatre phonatomes longs et intenses; la seconde résulte de la succession continue d'un nombre variable de petits phonatomes. La cadence d'émission des motifs varie de 35 à 55 à la minute, à 25°C.

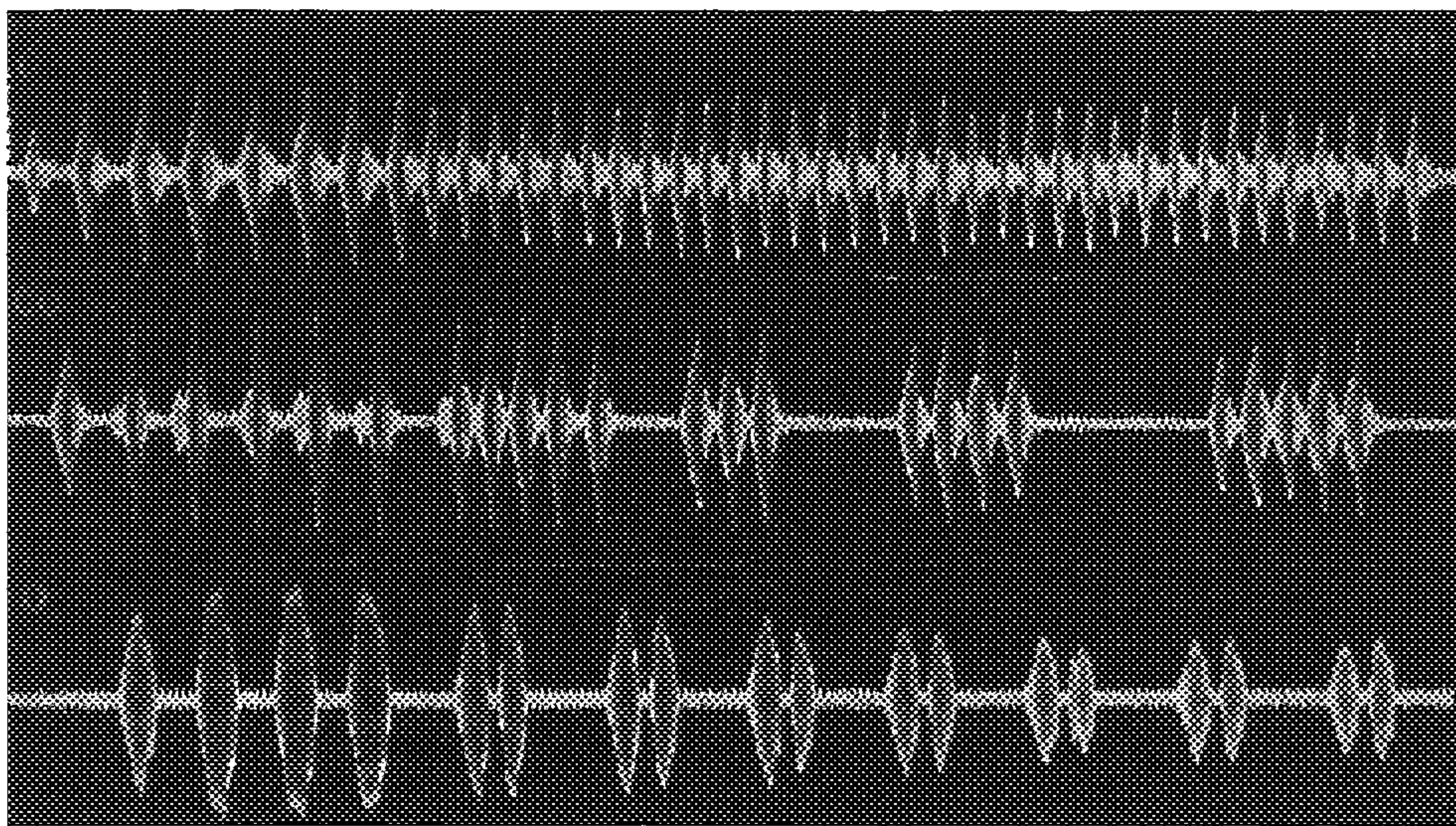
La durée totale de chaque motif est comprise entre 0,3 et 2 s selon le nombre de phonatomes qui le compose. Les phonatomes longs, de 2 à 3/100 de seconde, sont formés de 80 à 150 oscillations élémentaires. Les phonatomes courts, qui durent 1 à 2/100 de seconde, comportent de 40 à 100 oscillations élémentaires. A 25°C, la cadence d'émission des phonatomes longs est d'environ 850 à la minute, celle des phonatomes courts de 1 500. Les mouvements élytraux du début et de la fin du motif sont donc différents. La fréquence se situe entre 3,4 et 3,7 kHz.

Morphologie du chant d'appel sexuel de Gryllus oceanicus ♂. — Le motif du signal d'appel de cette espèce est complexe. Il dure 0,7 à 1,5 s. A 25°C, il est émis à une cadence de 45 à 80 motifs à la minute. Chaque motif est composé d'une cellule rythmique à phonatomes longs, espacés et intenses, et d'une série de groupes binaires (4 à 7) de phonatomes plus brefs, plus ressérés et d'intensité plus faible. La première cellule rythmique dure 20 à 40/100 de seconde, soit 15 à 20 % de la durée totale du motif. Les groupes binaires de phonatomes durent 6 à 8/100 de seconde. A 25°C, les phonatomes longs sont émis à une cadence approximative de 650 unités à la minute, les petits, à une cadence de 1 800 à la minute. Les phonatomes longs sont formés de 180 à 230 oscillations élémentaires. Le nombre des dents de la râpe étant de 225 à 240, 70 à 95 % d'entre elles sont donc frottées par la chanterelle. Les phonatomes brefs, formés de 110 à 185 oscillations élémentaires, correspondent à l'entrée en jeu de 45 à 65 % des dents de la râpe. La bande de fréquence se situe entre 4,3 et 5,7 kHz. Cette valeur est relativement élevée pour un chant d'appel de Gryllide.

L'étude comparée des analyses acoustiques des chants d'appel de

G. commodus et de *G. oceanicus* montre combien ces chants diffèrent l'un de l'autre. Cette différence est suffisamment accusée pour que le chant puisse être considéré comme un caractère permettant de distinguer sans ambiguïté deux espèces qui, par ailleurs, présentent certaines similitudes sur le plan de la morphologie.

Comparaison entre le chant d'appel sexuel des hybrides ♀C × ♂O *et ceux des espèces parentes.* — Pour cette étude, 72 hybrides mâles ont été testés. Les enregistrements obtenus sont tous identiques; le chant hybride présente donc une conformation stable à la première génération.



Oscillogrammes cathodiques du motif caractéristique des chants d'appel sexuel de *Gryllus commodus* (*c*), *Gryllus oceanicus* (*o*) et de l'hybride ♀C × ♂O (*co*) (vitesse de film : 8 cm/s; référence : 100 Hz).

On distingue bien la cellule rythmique d'attaque formée de phonatomes longs, intenses et espacés, puis la suite du motif, constitué de petits phonatomes, plus rapprochés et moins intenses émis en série continue (*c*) ou par petits groupes (*o* et *co*).

Comme le chant d'appel des deux parents, le chant des mâles hybrides, est composé de motifs complexes. La première cellule rythmique ressemble à celle des deux parents, elle dure 0,2 à 0,4 s et se compose de 2 à 8 phonatomes longs. La cadence d'émission des motifs (20 à 40 par minute) se rapproche de ceux de *G. commodus.* D'autres caractères sont plus ou moins intermédiaires par rapport à ceux des parents; ce sont : le nombre de dents de la râpe (180-220), la composition des phonatomes en oscillations (120 à 200 pour les phonatomes longs, 60 à 165 pour les autres) et la fréquence (3,5-4,7 kHz).

Quant à la conformation rythmique du motif hybride, elle s'avère nouvelle et originale bien que résultant de la combinaison des rythmes des parents. Ainsi, la seconde partie du motif comprend une série de 2 à 9 groupes formés de 4 à 15 phonatomes.

A la suite de cette étude quelques remarques peuvent être formulées : 1° la multiplicité des constantes physiques dont la réunion constitue le « chant » des espèces parentes, se retrouve dans le « chant » des hybrides; 2° les différentes modalités de transmission de ces caractères, montrent leur indépendance génétique; 3° pour certains caractères, dont la position est « intermédiaire » par rapport à celles des espèces parentes (nombre de dents de la râpe, hauteur du son émis) on peut admettre qu'un grand nombre de gènes collaborent à leur réalisation; 4° les caractères du chant, considérés comme le reflet d'une activité neuromusculaire lié à des structures morphologiques propres à l'espèce, peuvent donc être étudiés comme des critères génétiques valables au même titre que des caractères anatomiques.

Comparaison du chant de Grillus commodus *et de* Gryllus oceanicus *avec ceux d'autres Grillons du genre* Gryllus. — Si l'on compare les chants d'appel à rythme complexe de *G. commodus* ou de *G. oceanicus*, avec ceux de type plus simple de *G. campestris* ou *G assimilis* par exemple, on constate que ces deux groupes d'espèces diffèrent nettement. L'opposition entre ces deux groupes a d'ailleurs été signalée à d'autres points de vue (Chopard, 1961 : pièces génitales; Alexander, 1962 : comportement au cours de la copulation). Ainsi, l'étude du chant, en permettant de déceler ou de confirmer certaines affinités, ou disparités entre les espèces, apporte à la systématique des Gryllides d'utiles indications.

Par ailleurs, la comparaison des chants d'appel de types simples et complexes permet de considérer les premiers comme étant plus primitifs que les seconds. La complexité rythmique semble témoigner d'un plus haut degré d'évolution.

Enfin, la diversité spécifique des émissions sonores signalée ici chez les Gryllides, remarquée et étudiée parmi divers groupes zoologiques (Insectes, Batraciens, Oiseaux essentiellement), est considérée, par la plupart des auteurs, comme jouant un rôle important dans l'isolement des espèces.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Paris.*)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Non-utilisation, par le Poisson rouge* (Carassius Carassius auratus *L.*), *des solutions à très haute dilution de glucose marqué.* Note (*) de MM. **René Quillier**, **Jean Maetz**, et **Marcel Secondat**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Le Poisson rouge est incapable d'utiliser directement le glucose dissous lorsque sa concentration correspond à celle qui peut exister dans les eaux naturelles. Ce fait est en contradiction avec la théorie de Putter.

L'hypothèse de Putter ([1]) stipulant que les matières organiques dissoutes des eaux pouvaient constituer une part importante de l'alimentation des animaux aquatiques, y compris les Poissons, a été très discutée et critiquée, notamment par Moore et coll. ([2]) et Krogh ([3]).

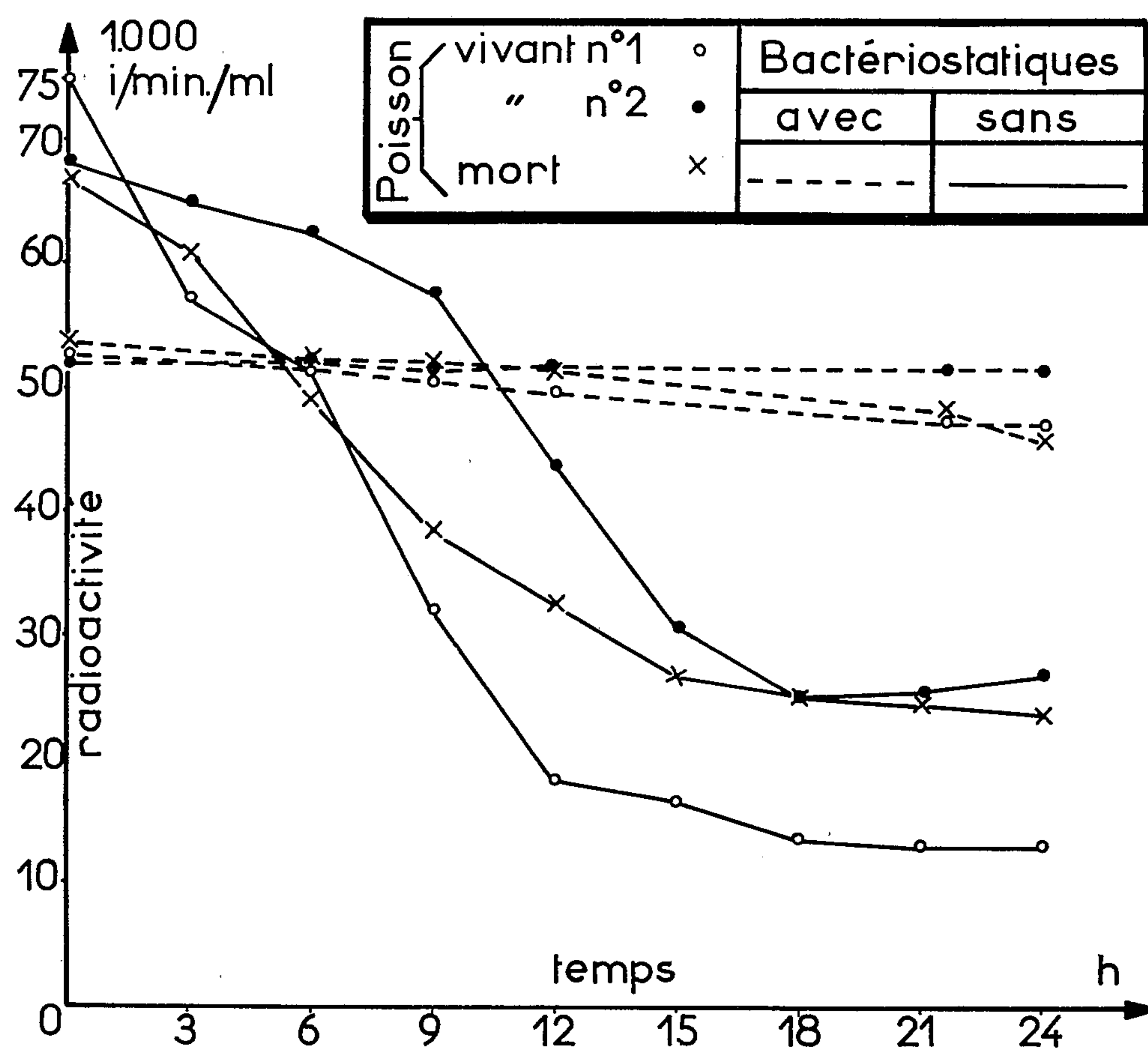
Plus tard Schuster-Woldan ([4]) et Takahashi ([5]) ont montré que diverses espèces de Poissons pouvaient utiliser certaines substances dissoutes dans le milieu extérieur, les glucides notamment. Ces résultats ont été confirmés par Secondat et Quillier ([6]). Toutefois, il s'agissait dans ces trois derniers cas, d'expériences conduites avec d'assez fortes concentrations (1 à 5 % pour le glucose par exemple), il convenait donc de réaliser des expériences avec de hautes dilutions comparables à celles qui existent dans les eaux naturelles. Pour cela l'utilisation des substances marquées par les indicateurs nucléaires constitue un procédé de choix.

D'après Birge et coll. ([7]), Wangersky ([8]), Lewis et coll. ([9]), Collier et coll. ([10]), Wallentyne et coll. ([11]), les concentrations en substances organiques dissoutes qui ont été trouvées dans les eaux naturelles douces ou marines sont de 10 mg/l environ pour les glucides bruts totaux, de 0,1 g/l à 0,7 mg/l pour le rhamnose, et de 5 à 15 mg/l pour le glucose et le saccharose à 0,7 mg/l pour le rhamnose, et de 5 à 15 mg/μl pour le glucose et le saccharose libres.

Nos recherches ont porté essentiellement sur l'utilisation éventuelle du glucose. Le protocole expérimental consistait à introduire un Poisson rouge pesant de 120 à 235 g dans un aquarium adéquat contenant 0,5 l, aéré par barbotage de bulles d'air, de solutions de glucose dont les concentrations étaient de 10, 100 et 1 000 μg/l. Ce glucose était marqué au 14-C seulement ou encore au 14-C et 3-H. Des prélèvements d'eau de l'aquarium étaient effectués à intervalles réguliers sur une durée totale de 24 h. Ils permettaient les comptages de radioactivité dans le milieu extérieur. Parallèlement la radioactivité du milieu, intérieur et des organes du Poisson (sang, foie, muscles) était contrôlée en fin d'expérience. Ces différents dosages étaient effectués par la technique de scintillation en milieu liquide.

Résultats. — Les graphiques ci-contre correspondant à deux séries typiques d'expériences sont donnés à titre d'exemple; ils indiquent les

variations de la radioactivité du milieu extérieur en fonction du temps. Dans une première série d'expériences nous avons constaté une disparition d'une fraction importante de la radioactivité du milieu extérieur variant des 2/3 aux 3/4 en 24 h, quelle que soit la concentration externe initiale. Parallèlement, le contrôle de la radioactivité ayant pénétré dans l'organisme du Poisson ainsi que celle adsorbée à sa surface, qui étaient inférieures au total au 1/500 ou 1/1 000 de la radioactivité disparue, ne pouvait en aucun cas rendre compte de cette disparition.



Par ailleurs la diminution de radioactivité de l'eau de l'aquarium est la même, que le poisson d'expérience soit vivant ou qu'il soit mort. Cette disparition est donc due à des facteurs de nature différente et nous avons pensé à une probable fermentation bactérienne.

Pour la neutraliser nous avons effectué une série d'essais préliminaires qui nous ont permis de trouver des bactériostatiques qui tout en ne modifiant pas sensiblement la perméabilité branchiale aux électrolytes (sodium notamment) ([12]), se montraitent efficaces vis-à-vis des micro-organismes. Nous avons renouvelé les expériences primitives en introduisant dans l'aquarium contenant 0,5 l d'eau et 100 μg de glucoes

marqué le mélange de bactériostatiques suivants : 300 mg de didromycine; 200 000 U. I. de spécilline; 50 mg de sulfathiazol. Dans de telles conditions opératoires il n'y avait pratiquement aucune diminution de radioactivité dans le milieu, que le poisson soit vivant ou mort.

De ces résultats nous pouvons déduire les conclusions suivantes :

Contrairement à la théorie de Putter, les Poissons sont incapables dans leur milieu naturel d'utiliser directement d'une manière significative certaines substances organiques dissoutes comme le glucose lorsqu'elles s'y trouvent à des concentrations correspondant à celles qui peuvent exister dans les eaux naturelles.

L'ensemble de ce travail a été réalisé au Département de Biologie du C. E. N., à Saclay.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) A. PUTTER, *Z. Allg. Physiol.*, 1909, p. 147-242.
(2) B. MOORE, E. EDIE, E. WHITLEY et W. J. DAKIN, *Biochem. J.*, 6, 1912, p. 255-296.
(3) A. KROGH, *Biol. Rev.*, 6, 1931, p. 412-442.
(4) E. SCHUSTER-WOLDAN, *Z. Fischerei*, 34, 1936, p. 241-243 et 245-247.
(5) N. TAAKHASHI, *Jap. J. Ichthyol.*, 2, 1952, p. 69-75.
(6) M. SECONDAT et R. QUILLIER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2514.
(7) E. A. BIRGE et C. JUDAY, *Bull. U. S. Bur. Fish.*, 42, 1926, p. 185-205.
(8) P. J. WANGERSKY, *Science*, 115, 1952, p. 685.
(9) G. J. J. LEWIS et N. W. RAKESTRAW, *J. Mar. Res.*, 14, 1955, p. 253-258.
(10) A. COLLIER, S. M. RAY, A. W. MAGNITZKY et J. O. BELL, *Fishery Bull. U. S.*, n° 84, 1953, p. 166-185.
(11) J. R. VALLENTYNE et J. R. WHITTAKER, *Science*, 124, 1956, p. 1026-1027.
(12) J. MAETZ, Communication personnelle.

(Station de Pisciculture et d'Hydrobiologie appliquée, E. N. S. Agronomique de Toulouse.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Intersexualité du fœtus de Veau produite par des androgènes. Comparaison entre l'hormone fœtale responsable du free-martinisme et l'hormone testiculaire adulte.* Note (*) de MM. **Alfred Jost**, **Marc Chodkiewicz** et **Pierre Mauléon** [1], présentée par M. Robert Courrier.

On sait que lorsqu'une vache porte des jumeaux bivitellins de sexe opposé, le veau mâle naît normal, alors que la femelle est généralement anormale et deviendra stérile (c'est un « free-martin ») : ses organes génitaux externes sont féminins, mais les ovaires sont très atrophiés, dépourvus de cortex et stériles; l'utérus et les dérivés müllériens sont plus ou moins inhibés (*fig.* 2).

Il y a presque 50 ans Lillie [2] et Keller et Tandler [3] ont proposé l'explication hormonale du free-martinisme : les anomalies du free-martin sont dues à l'action de l'hormone testiculaire produite par son frère jumeau mâle et lui parvenant par la voie sanguine par suite d'anastomoses vasculaires. Dans les grossesses gémellaires des bovidés la fusion des annexes est en effet fréquente. L'échange des sangs entre les jumeaux a été corroboré plus récemment par l'étude immunologique [4].

Or lorsqu'on essaye de reproduire expérimentalement le free-martinisme chez d'autres Mammifères, en faisant agir sur l'embryon les hormones sexuelles de l'adulte (testostérone, etc.), ce sont, en fait, des modifications bien différentes qui apparaissent chez les fœtus femelles : l'hormone de l'adulte n'inhibe ni l'ovaire, ni l'utérus; par contre elle masculinise totalement les organes génitaux externes et provoque la persistance des canaux de Wolff [5], [6].

D'autre part l'analyse expérimentale directe du rôle du testicule fœtal dans la différenciation sexuelle, a permis de lui reconnaître : 1° une action inhibitrice, sur les canaux de Müller; 2° une action stimulante masculinisante sur les autres parties de l'appareil génital [[7], [8]]. Les androgènes comme la testostérone n'exercent que la seconde de ces actions [6].

Ces divers faits suggèrent que la sécrétion du testicule fœtal ne doit pas être constituée uniquement par un androgène comme la testostérone, mais qu'elle doit comporter un composant inhibiteur [[6], [7], [8]].

Or, dans le cas des free-martins, l'action de la sécrétion testiculaire est essentiellement inhibitrice [9]. Il importait donc de vérifier si *dans cette espèce animale* les stéroïdes androgènes pourraient ou non exercer la même action inhibitrice que le testicule fœtal.

Des vaches ont été injectées par voie intramusculaire, à partir du 40e ou du 42e jour après l'insémination, de fortes doses d'androgènes synthétiques [10], dont on sait qu'ils provoquent l'intersexualité chez le fœtus

de Rat et de Lapin : propionate de testostérone ([5]), 17-méthyltestostérone ([5]) et 9 α-fluoro-11-β-hydroxy-17-méthyltestostérone ([11]).

Les doses ont été : 1 g par semaine les trois premières semaines, 3 g par semaine, les trois semaines suivantes, enfin 1 g par semaine jusqu'au sacrifice (entre 105 et 110 jours de grossesse).

On a obtenu cinq fœtus mâles et trois fœtus femelles, qui seuls seront considérés ici.



Fig. 1. — Vue par la face ventrale d'un fœtus femelle complètement masculinisé, montrant le pénis, débouchant sous l'ombilic, et le scrotum.

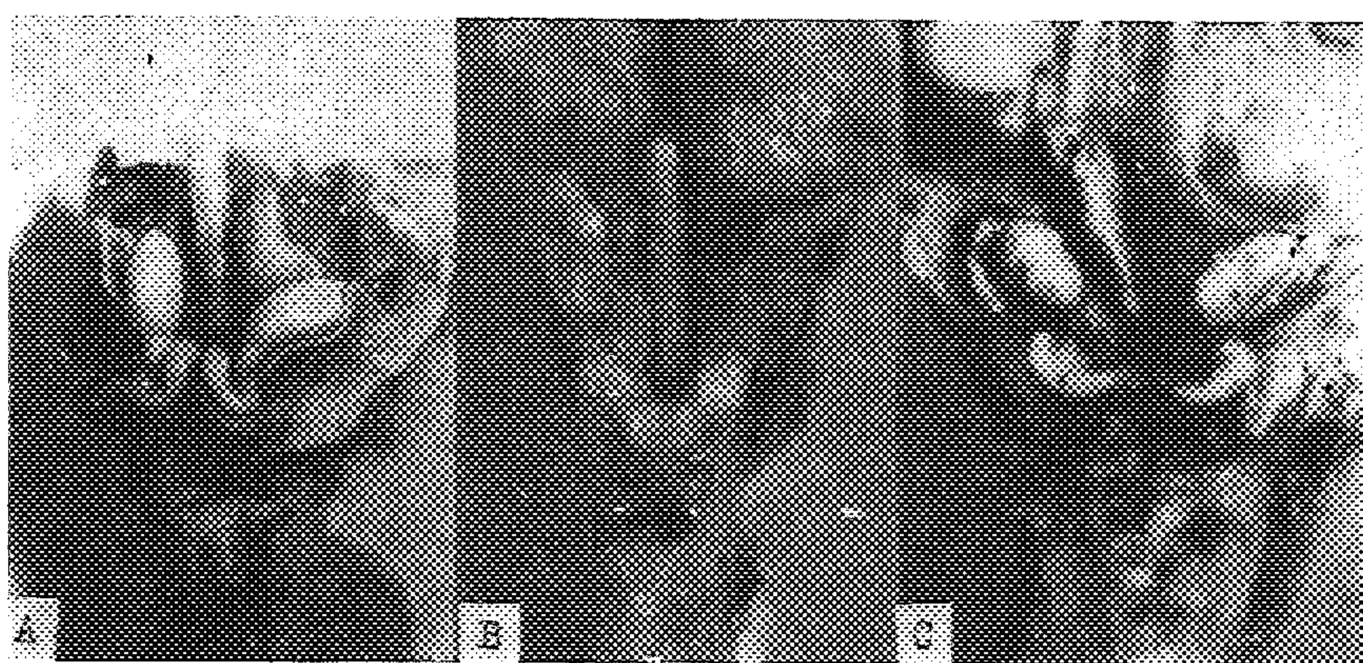


Fig. 2. — Dissections photographiées après fixation dans le liquide de Bouin, montrant les ovaires et les cornes utérines chez trois fœtus femelles approximativement du même âge : A, femelle normale témoin de 20 cm; B, free-martin de 16,5 cm; C, fœtus femelle masculinisé au même degré que sur la figure 1 (20,5 cm) (9 α-fluoro-11-β-hydroxy-17-méthyltestostérone). Les ovaires et l'utérus sont un peu souillés de sang.

Deux de ces femelles provenaient de vaches injectées de 9 α-fluoro-11-β-hydroxy-17-méthyltestostérone et la troisième d'une vache traitée par le propionate de testostérone.

Les deux premières montrent une masculinisation externe complète (*fig.* 1), bien que leur scrotum soit légèrement plus petit que celui des fœtus mâles. La troisième est moins complètement masculinisée : son pénis ne remonte pas le long de la paroi abdominale, il est libre et proéminent, comme c'est le cas chez les mâles dans d'autres espèces animales.

A la dissection, les ovaires et les cornes utérines apparaissent normales dans les trois animaux (*fig.* 2). L'étude histologique montre de plus que les canaux de Wolff sont présents bilatéralement du sommet de l'ovaire jusqu'au sinus urogénital. Une prostate s'est également développée.

En conclusion, les androgènes utilisés reproduisent donc chez le fœtus femelle de veau le même type d'intersexualité que celui qu'ils déterminent dans les autres espèces animales (Rat, Souris, Lapin, etc.). Ils ne produisent pas de free-martin. Cette observation semble bien indiquer que l'hormone fœtale responsable du free-martinisme est différente de l'hormone sexuelle de l'adulte.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) Travail exécuté avec la collaboration de Mlle S. Jourdren, collaboratrice technique au C. N. R. S. et de M. de Fontaubert, du C. N. R. Z.

(2) F. LILLIE, *Science*, 43, 1916, p. 611; *J. exp. Zool.*, 23, 1917, p. 371.

(3) K. KELLER et J. TANDLER, *Wiener tierätzl. Monatschr.*, 3, 1916, p. 513.

(4) *Voir*, par exemple : R. E. BILLINGHAM et G. H. LAMPKIN, *J. Embryol. Exp. Morphol.*, 5, 1957, p. 351.

(5) *Voir*, par exemple : A. JOST, *Arch. Anat. micro. et Morphol. expérim.*, 36, 1947, p. 151 et 242.

(6) A. JOST, *Memoirs Soc. Endocrinology*, 4, 1955, p. 237.

(7) A. JOST, *Arch. Anat. micro. et Morphol. expérim.*, 36, 1947, p. 271.

(8) A. JOST, *Recent Progress Hormone Res.*, 8, 1953, p. 379-418.

(9) On peut supposer soit que la sécrétion du mâle inhibe à la fois l'ovaire et les canaux de Müller de la femelle, soit qu'elle n'inhibe que l'ovaire qui a son tour, et ainsi modifié, inhibe les canaux de Müller [*cf.* (6)].

(10) Les Laboratoires Roussel et Upjohn nous ont offert les grandes quantités de stéroïdes nécessaires à cette expérimentation.

(11) A. JOST, *Ann. d'Endocrinologie*, 19, 1958, p. 584-587.

(*Laboratoire de Physiologie comparée, Faculté des Sciences de Paris,*
et Station de Physiologie animale du C. N. R. Z.,
Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Comportement des lutéotropines hypophysaire et placentaire chez des rattes hypophysectomisées en parabiose.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Alloiteau**, présentée par M. Robert Courrier.

A l'opposé de la lutéotropine hypophysaire, la lutéotropine placentaire assure, à travers la barrière parabiotique, la sécrétion progestéronique des corps jaunes, sans d'ailleurs leur faire sécréter d'œstrogène.

Si, de deux rattes unies en parabiose, l'une devient gestante, les cycles ovariens de l'autre, d'abord conservés, cessent durant la deuxième moitié de la gestation [(1), (2)] pour reparaître après la mise bas, même en cas d'allaitement (1). Ceci suggère que la lutéotropine (LTH) placentaire (3) de la gestante atteint, chez l'autre, un taux apte à rendre fonctionnels les corps jaunes (C. J.) (2). De cette activation des C. J., la LTH hypophysaire éventuellement issue de la gestante ne doit pas être responsable, puisque la forte sécrétion de LTH au cours de l'allaitement permet le retour de cycles réguliers chez la partenaire (1). Il reste cependant possible que la femelle gestante élabore une substance qui favoriserait la sécrétion de LTH par l'hypophyse de l'autre. Pour décider de l'hypothèse à retenir, il convient d'opérer sur des paires de femelles sans hypohyse.

Matériel et méthodes. — La survie prolongée des parabiontes étant, comme l'acceptation du mâle, aléatoire, nous avons préféré unir des femelles déjà hypophysectomisées.

Les femelles non gestantes subissent, un jour après l'œstrus, un transfert de leur hypophyse sous la capsule rénale (4). Leurs C. J. restent fonctionnels parce que le greffon sécrète LTH hypophysaire (4) en abondance (5). Elles seront mises en parabiose trois jours plus tard. Les femelles gestantes subissent la même intervention au 5e jour de la gestation (le 1er jour étant celui du bouchon vaginal). Quatre jours après, elles sont dégreffées et mises, à droite, en parabiose avec des rattes du premier type, à gauche. Du 5e au 13e jour, les gestantes reçoivent chaque jour 4 mg de progestérone; ce traitement est indispensable, au moins après ablation du greffon, car, avant le 13e jour, les C. J. reçoivent du placenta assez de LTH pour survivre, mais pas assez pour assurer le maintien des nidations (6). L'animal droit est une source de LTH, hypohysaire (non gestante avec greffon), ou placentaire (gestante dégreffée). Après 3 ou 4 jours d'union la communication entre parabiontes est bonne; dès lors, si l'animal gauche est dégreffé, ses C. J. resteront fonctionnels à la condition qu'un principe LTH lui vienne de son partenaire; on peut donc espérer chez lui des déciduomes traumatiques (DT).

La mise en parabiose ou des interventions sévères (hystérectomie) et répétées sont tolérées chez l'hypophysectomisée si chaque ratte reçoit

au moment de toute intervention 750 µg de cortisone (et 375 µg le lendemain matin).

RÉSULTATS. — *Expérience* I : *L'hypophyse greffée chez une ratte ne maintient pas fonctionnels les C. J. de la partenaire dégreffée.*

Ici l'animal droit est non gestant, de type Everett [1]. Le gauche est privé de son greffon 5 jours (trois paires) ou 6 jours (trois paires) après la mise en parabiose. Chez une femelle du premier groupe, les fils placés un jour après l'ablation du greffon provoquent des DT microscopiques. Pour les cinq autres paires, les fils posés deux jours après l'ablation du greffon ne provoquent pas de DT.

Expérience II : La progestérone sécrétée par une femelle gestante ne permet pas le déciduome traumatique chez sa partenaire castrée.

Pour trois paires, la femelle gauche est privée de son greffon et castrée quand la droite en est au 15e jour de gestation. Un jour (pour une paire) ou 2 jours (pour deux paires) après la castration, des fils sont passés dans l'utérus de la femelle gauche; ils ne provoquent pas de DT. Sur une quatrième paire, la castration est faite un jour plus tôt; les fils passés au 15e jour ne causent encore aucun DT. Sur une cinquième paire, les nidations faisant défaut, l'animal droit reçoit chaque jour 10 mg de progestérone; aucun DT n'est trouvé chez la castrée.

Expérience III : La femelle non gestante reçoit de la gestante un principe qui maintient la sécrétion progestéronique des corps jaunes.

a. Trois fois les fils sont passés sur la femelle gauche au 17e jour de la gestation, soit 2 jours après l'ablation du greffon. On obtient toujours de très beaux DT. Sur une quatrième paire, le greffon est enlevé au 14e jour; des fils passés au 16e, puis au 19e jour, provoquent chaque fois de beaux DT.

L'examen histologique révèle de profondes différences entre les partenaires; chez la gestante, les C. J. très gros et le vagin très mucifié sont typiques de la fin de la gestation; les acini mammaires, nombreux et bien développés, sont fermés. Chez la non gestante, les C. J. sont d'aspect pseudogestatif, le vagin est au repos absolu et les acini mammaires, peu nombreux, sont gorgés de lait.

b. Pour deux autres paires, l'animal gauche est, au 14e jour, privé de son greffon et de tous ses C. J. sauf deux. Ceux-ci assurent encore de très beaux DT après passage de fils au 16e, puis au 19e jour.

Expérience IV : Effet persistant du principe lutéotrope issu de la femelle gestante.

Pour deux paires, la femelle droite est, au 15e jour, privée de tous ses fœtus par hystérectomie; en même temps la femelle gauche est dégreffée. Des fils passés au 17e jour provoquent de beaux DT. Deux autres paires sont traitées de la même façon au 14e jour, mais les fils passés au 17e jour ne créent de DT que dans un cas.

COMMENTAIRES. — L'importante sécrétion de LTH par l'hypohyse de la Ratte lactante ne perturbe pas les cycles ovariens de sa partenaire [1].

L'expérience I, en somme très comparable, suggère que LTH hypophysaire a une vie brève. L'expérience II montre qu'une ratte gestante n'envoie pas à sa partenaire la quantité, pourtant modeste ([7]), de progestérone requise par le DT. Contrairement aux animaux de Minemitsu et Segal ([2]), ceux de notre expérience III ont perdu toute source de LTH hypophysaire : c'est nécessairement la LTH placentaire qui assure la fonction des C. J. de la non gestante. La vie de cette hormone doit être longue, ce que démontrerait encore plus nettement l'expérience IV si l'on était assuré qu'un bref contact de l'hormone avec le C. J. ne suffit pas à maintenir celui-ci fonctionnel de façon durable. Le principe qui, en fin de gestation, interdit le DT chez la Ratte normale ne traverse pas la barrière parabiotique; ce pourrait être un œstrogène [([8]), ([9])] : notons en effet que l'œstrogène abondamment produit par le C. J. de la gestante [même privée d'hypophyse ([10])] laisse, chez la non-gestante, le vagin au repos et l'utérus apte à se décidualiser.

On peut imaginer que LTH placentaire est le stimulant de la sécrétion œstrogénique du C. J. gestatif ([10]). Mais le C. J. semble apte à convertir en œstrogène toute une variété d'androgènes ([11]); il se peut donc que l'œstrogène du C. J. résulte de la conversion d'un stéroïde particulier élaboré, soit hors du C. J., soit dans le C. J. lui-même. Les résultats histologiques de l'expérience III sont formels : la LTH placentaire assure la sécrétion progestéronique des C. J. sans qu'apparaisse la moindre trace d'œstrogène. Seule est donc à retenir l'hypothèse d'une substance, probablement d'origine placentaire, convertie en œstrogène par le C. J.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

([1]) R. T. Hill, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 28, 1931, p. 866; *J. Exp. Zool.*, 63, 1932, p. 203.
([2]) S. Minemitsu et S. J. Segal, *Arch. Anat. Micr. et Morph. Exp.*, 48 *bis*, 1959, p. 173.
([3]) E. B. Astwood et R. O. Greep, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 38, 1938, p. 713.
([4]) J. W. Everett, *Endocrinology*, 58, 1956, p. 786.
([5]) J.-J. Alloiteau, *Biol. Médicale*, 51, 1962, p. 250.
([6]) J.-J. Alloiteau, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 2009.
([7]) J.-J. Alloiteau et A. Vignal, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1878.
([8]) I. Rothchild et R. K. Meyer, *Physiol. Zool.*, 15, 1942, p. 216.
([9]) J. J. Alloiteau et G. Acker, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3043.
([10]) J. J. Alloiteau, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1343.
([11]) J.-J. Alloiteau et G. Acker, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1566.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France, Paris.*)

BIOLOGIE. — *Rôle régulateur morphogénétique du diencéphale chez les Amphibiens.* Note (*) de M. **Pierre Disclos**, présentée par M. Robert Courrier.

Des têtards entiers thyroxinés et illuminés se transforment sans monstruosités et vivent. Des têtards subissant, préalablement à ce double traitement, l'ablation du diencéphale, réalisent une métamorphose monstrueuse comme les sujets simplement thyroxinés et, comme eux, ne survivent pas. La chaîne des réactions régulatrices passerait donc par le diencéphale qui réduirait l'activité somatotrope de la préhypophyse.

Les recherches effectuées par Ch. Rémy ([1]) et J.-J. Bounhiol et Ch. Rémy ([2]), ont montré que l'ablation du diencéphale empêche l'accomplissement de la métamorphose complète du Crapaud accoucheur (*Alytes*), qui reste bloquée jusqu'à la mort de l'animal à un stade caudé et branchié de « larve de salamandre »; résultat noté par Voitkevitch en 1962 sur *Bufo viridis* et *Rana temporaria* ([3]).

Ayant nous-même signalé antérieurement ([4]) le rôle modérateur de la lumière sur la métamorphose du têtard accélérée par la thyroxine, nous avons été incité, en particulier, à rechercher le rôle possible du diencéphale dans le mécanisme d'action de la lumière.

Les expériences suivantes ont été réalisées :

a. La section du nerf optique ou l'énucléation totale des yeux n'a pas d'action sur l'accélération de la morphogenèse provoquée, chez les sujets intacts, par l'illumination permanente.

Dix opérés ont fourni déjà de nombreux crapelets, pâles, peu pigmentés; les autres approchent de cet état.

b. L'ablation de l'épiphyse, récepteur possible, n'empêche pas non plus l'accélération des sujets éclairés (huit opérés, trois métamorphosés, les autres approchant de la fin de la métamorphose).

c. En revanche, les animaux privés de diencéphale et soumis à la même illumination ont leur morphogenèse stoppée, tandis que les sujets privés seulement de télencéphale et soumis à un éclairement analogue (certains depuis septembre) sont tous à l'état de crapelets; ce qui confirme les résultats obtenus par Ch. Rémy et Bounhiol ([2]) à une saison où une illumination supplémentaire n'était pas nécessaire pour obtenir, avec quelque retard, la métamorphose des sujets privés de télencéphale.

d. La combinaison de l'éclairement et du traitement thyroxinien chez les sujets privés de diencéphale, a un résultat tout différent de celui que nous avions constaté sur les sujets entiers ([4]), et qui était : la suppression des monstruosités (désharmonies de croissance) et une amélioration de la vitalité. Les diencéphaloprives, dans les mêmes conditions, ne fournissent que des monstres non viables (six opérés, six monstres; une deuxième série en cours).

e. Les diencéphaloprives, thyroxinés, sans illumination, fournissent dans les *mêmes délais* des monstres analogues et également non viables.

f. Jusqu'ici, quelques autogreffes de diencéphale *in situ* n'ont pu rétablir une morphogenèse normale, mais ont été suivies d'une diminution de la pigmentation et de l'œdème, tandis qu'en réalisant des homogreffes de diencéphale dans la cavité crânienne, A. Voitkevitch aurait « stimulé » la métamorphose.

Par conséquent, les phénomènes régulateurs, avec harmonisation de la croissance, constaté grâce à l'association lumière + thyroxine, n'existent pas, ou bien sont très déficients, lorsque manque le diencéphale.

D'autre part, le gigantisme obtenu après ablation du diencéphale et conservation de la pituitaire (J.-J. Bounhiol et Ch. Rémy) (2) ou après transplantation lointaine (caudale) de la pituitaire, le diencéphale restant intact (Etkin et Lehrer) (6), suggère que la préhypophyse, dans ces conditions, sécréterait en excès de l'hormone somatotrope. Dès lors, l'effet modérateur de la lumière que nous avons constaté s'expliquerait chez les sujets entiers par une excitation du diencéphale qui réduirait l'activité somatotrope de la préhypophyse.

(*) Séance du 17 décembre 1962.
(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 567.
(2) *C. R. Soc. Biol.*, 12 décembre 1962.
(3) *General and comparative Endocrinology*, Suppl. 1, 1962, p. 133.
(4) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1277.
(5) *Réunion des Physiologistes*, Nancy, 1962.
(6) *Endocrinology*, 67, 1960, p. 457-466.

(*Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N.*, *Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

BIOLOGIE. — *Sur la présence de* Sphærularia bombi (Nematoda, Tylenchida, Allantonematidæ) *dans le genre* Psithyrus (Hymenoptera, Apidæ, Psithyrinæ). Note (*) de M. **André Pouvreau**, présentée par M. Robert Courrier.

L'existence du Ver parasite, *Sphærularia bombi*, a été signalée, jusqu'à présent, presque uniquement dans la sous-famille des *Bombinæ*.

Certes, Schneider ([1]) et Stammer ([2]) prétendent avoir découvert *Sphærularia bombi* dans la cavité hémocœlienne de Vespidés : *Vespa rufa* L. et *Vespa vulgaris* L., mais ces observations n'ont jamais pu être vérifiées positivement. R. Hattingen ([3]) a démontré la présence de *Sphærularia bombi* chez *Psithyrus campestris*, genre parasite des Bourdons et connu sous le nom de « Bourdon coucou ».

Au cours d'une prospection étendue des Bourdons et Psithyres de la région parisienne, ce Nématode a été mis en évidence chez trois autres espèces : *Psithyrus vestalis*, *Psithyrus rupestris* et *Psithyrus sylvestris*.

Les rapports entre hôte et parasite, déjà observés chez les reines de Bourdons, se retrouvent de façon analogue chez les Psithyres. L'hémolymphe et le tissu adipeux constituent le « micromilieu » où vivent et prolifèrent les parasites.

Les degrés d'infestation ne semblent pas aussi intenses que chez les Bourdons, ainsi qu'en témoignent les comptages effectués :

Espèces.	Nombre de femelles fondatrices examinées (*).	Nombre de femelles infestées par *Sphærularia bombi*.	Pourcentage de reines parasitées (%).
Ps. campestris	8	3	37
Ps. rupestris	7	3	43
Ps. sylvestris	4	1	25
Ps. vestalis	18	7	39
B. agrorum (**)	14	13	93
B. lapidarius	7	6	85
B. terrestris	22	19	86

(*) Au cours d'une période de trois mois (juillet-septembre).
(**) Observations sur les reines de Bourdons du 6 juin au 1er juillet.

Il est difficile d'expliquer les variations de degré d'abondance des Nématodes dans les deux genres. Divers facteurs peuvent, toutefois, intervenir : la fécondité propre au genre, la plus ou moins grande abondance de telle espèce dans la nature, des caractères anatomiques; en effet, le tégument des Psithyres présente une plus grande rigidité. Si l'on suppose que les membranes inter-segmentaires de ces Insectes puissent constituer une voie de pénétration pour les Nématodes, le chevauchement plus étroit des segments offre un obstacle à l'invasion parasitaire.

Des dissections de reines de Psithyres, capturées dans la nature, ont révélé la présence d'une ou deux femelles de *Sphærularia bombi*, très rarement davantage, contrairement aux Bourdons. La traumatisation due à l'infestation par les Nématodes se manifeste par une dégénérescence au niveau des organes génitaux.

La désignation de spécificité phylogénique entre *Sphærularia bombi* et les deux genres d'Apides semble tout à fait adaptée, lorsqu'on connaît les affinités étroites qui unissent Bourdons et Psithyres. Les associations qui existent entre les deux organismes permettent de préciser qu'il s'agit bien — *sensu stricto* — de parasitisme, les Psithyres n'étant, selon certains auteurs, qu'une lignée issue du « genre récoltant »; l'adaptation à la vie parasitaire des Psithyres se serait faite par la perte des organes de récolte.

Ainsi, aux préjudices causés par l'intrusion des Psithyres dans les nids de Bourdons, peut s'ajouter une forme d'hyperparasitisme, les Psithyres constituant des agents vecteurs des larves de *Sphærularia bombi*.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) *Monographie der Nematoden*, Berlin, 1866.

(2) Die Nematoden als Kommensalen und Parasiten der Insekten, *Verh. dtsch. zool. Ges.*, 1934, p. 195-206.

(3) *Zentr. f. Bakt., Parasit., Infekt. u. Hygiene*, II, Abt., 1956, p. 109.

(*Station de Recherches sur l'Abeille et les Insectes sociaux, Bures-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Consommation d'oxygène de l'Abeille à différentes températures.* Note (*) de MM. **Alfred Heusner** et **Maurice Roth**, présentée par M. Léon Binet.

La température d'une ruche est, en général, plus élevée que la température extérieure. Elle se maintient à un niveau sensiblement constant (35°C), en dépit de variations importantes de la température extérieure ([8]). Parhon ([6]) a montré qu'un groupe de 600 abeilles augmente les échanges respiratoires quand la température ambiante diminue. L'auteur souligne que le facteur « groupe d'abeilles » est une condition essentielle de l'augmentation des échanges. Cette réaction de thermogenèse d'une société composée d'individus poïkilothermes est difficile à comprendre. De fait, dès 1932, Kosmin et coll. ([5]) ont montré que l'abeille isolée augmente sa consommation d'oxygène quand la température ambiante baisse. Ces expériences ont suscité des critiques ([4]), mais n'ont pas été reprises.

Nous avons enregistré la consommation d'oxygène de l'abeille isolée à 20, 30 et 35°C pendant 24 h à l'aide d'une technique coulométrique ([3]). L'abeille est placée à l'obscurité totale dans une chambre respiratoire dont l'air est saturé en vapeur d'eau et dans laquelle on a mis du miel et de l'eau. Les abeilles soumises à l'expérience ont parfaitement supporté ces conditions ([9]). Le tableau ci-dessous résume les premiers résultats.

Température de l'expérience (°C).	Nombre d'abeilles.	Poids (*) moyen (mg).	Consommation d'oxygène moyenne en millilitres par abeille et par heure: pendant toute la durée de l'expérience.	pendant la première phase diurne.	pendant la phase nocturne.	pendant la deuxième phase diurne
20......	7	125 ± 23 (**)	1,60 ± 0,12 (***)	3,05 ± 0,41	0,25 ± 0,05	1,73 ± 0,50
30......	7	135 ± 15	0,99 ± 0,11	1,69 ± 0,17	0,32 ± 0,02	0,96 ± 0,09
35......	7	119 ± 16	0,54 ± 0,06	0,68 ± 0,1	0,46 ± 0,06	0,52 ± 0,05

(*) Poids moyen au début des expériences.
(**) Écart type.
(***) Erreur type.

A 20 et 30°C, il apparaît que les échanges sont nettement plus élevés le jour que la nuit. Comme les abeilles ont toujours été mises en expérience au cours de la journée, les tracés de 24 h présentent trois phases distinctes de durée variable suivant l'heure du début des mesures : deux phases diurnes à métabolisme élevé et une phase nocturne à métabolisme faible. A 35°C par contre, le rythme n'apparaît plus aussi nettement.

La différence entre le métabolisme nocturne et diurne est d'autant plus accusée que la température ambiante est plus basse.

Les échanges diurnes augmentent quand la température ambiante diminue. La consommation d'oxygène moyenne est de 60 % plus élevée à 20 qu'à 30°C. Au contraire, les échanges nocturnes varient dans le même

sens que la température extérieure. Cette diminution de la consommation d'oxygène pendant la nuit n'est pas l'expression d'un épuisement de l'abeille, mais elle est liée au rythme nycthéméral, car la consommation d'oxygène augmente de nouveau le lendemain (deuxième phase diurne).

Par ailleurs, nous avons pu confirmer l'expérience de Parhon en enregistrant la consommation d'oxygène d'un groupe de 100 abeilles d'abord à 30° pendant 7 h, puis à 20°C pendant 7 h [2]. La consommation d'oxygène moyenne est de $1,42 \pm 0,31$ ml par abeille et par heure à 30° et de $2,24 \pm 0,34$ ml à 20°C. Il y a, par conséquent, une augmentation de 58 % pour un abaissement de température de 10°C. Il est, toutefois, difficile de comparer les résultats de cette expérience à ceux des expériences chez l'abeille isolée à cause de l'influence du facteur nycthéméral : pour être comparables, les mesures doivent être faites aux mêmes heures et pendant des durées égales.

En conclusion, nos expériences montrent que l'abeille isolée placée au froid, est capable d'augmenter sa consommation d'oxygène. Par suite de l'augmentation des oxydations, il y a une production accrue de chaleur et l'on peut parler d'une véritable thermogenèse au froid chez l'abeille isolée. Toutefois, la manifestation de cette réaction est conditionnée par le rythme nycthéméral. Nous pouvons donc conclure que contrairement à l'assertion de Parhon [6] la présence d'autres abeilles n'est pas une condition indispensable dans le déclenchement des réactions de lutte contre le froid. Il faut donc considérer, qu'en plus des facteurs sociaux [7], la thermorégulation d'une ruche d'abeilles met en jeu des mécanismes individuels de thermogenèse.

(*) Séance du 5 décembre 1962.

(1) K. von Frisch, *Aus dem Leben der Bienen*, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1953, p. 28-29.

(2) A. Heusner et Ch. Marx, *Arch. Sc. Physiol.*, 16, 1962, p. 31.

(3) A. Heusner et M. L. Ruhland, *J. Physiol.* (Paris), 51, 1959, p. 580.

(4) J. Jongbloed et C. A. G. Wiersma, *Z. vergl. Physiol.*, 21, 1935, p. 519.

(5) N. P. Kosmin, W. W. Alpatov et M. S. Resnitschenko, *Z. vergl. Physiol.*, 17, 1932, p. 408.

(6) M. Parhon, *Ann. Sc. Natur.*, 2e série : Zool., 9, 1909, p. 1.

(7) J. Simpson, *Le microclimat à l'intérieur de la grappe d'abeilles*, in *Traité de Biologie de l'Abeille* (sous presse).

(8) R. Wohlgemut, *Z. vergl. Physiol.*, 40, 1957, p. 119.

(9) Nous reviendrons sur les conditions expérimentales qui ont permis d'enregistrer la consommation d'oxygène d'une abeille isolée pendant 6 jours. Dans les mêmes conditions, des groupes de deux à cinq abeilles ont vécu pendant quatre semaines environ.

(Laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine de Strasbourg et *O.R.S.T.O.M.*,
Laboratoire d'Entomologie agricole du C. S. T., Bondy.)

BIOLOGIE. — *Structure de l'œil et de ses annexes chez la larve de* Proteus anguinus. Note (*) de M. **Jacques-Pierre Durand**, présentée par M. Albert Vandel.

L'œil du Protée se trouve à l'état embryonnaire au moment de la naissance et le restera au cours de la vie larvaire. Il subit un arrêt de croissance qui entraîne une régression affectant essentiellement le cristallin.

La structure de l'orbite et le développement larvaire de l'œil sont peu connus chez *Proteus anguinus* Laurenti, malgré les travaux de Wiedersheim [1] et de Schlampp [2]. Notre étude a porté sur des larves âgées de huit jours, de deux, sept et douze mois provenant des élevages de la Grotte-laboratoire de Moulis.

1. *Muscles oculo-moteurs.* — Les muscles moteurs de l'œil sont présents à l'exception du muscle droit interne et du muscle rétracteur du bulbe. Nous n'avons pas trouvé de signe notable de dégénérescence. On observe un étirement des muscles oculo-moteurs, identique à celui du nerf optique et de l'artère ophtalmique. Cet étirement est corrélatif de l'allongement général de l'orbite et du développement énantiométrique de l'œil. On constate un net parallélisme entre l'état de développement des muscles oculaires et la réduction ou la disparition des nerfs oculo-moteurs. Les muscles oculaires du Protée sont restés à un stade de l'histogenèse et de l'ontogenèse analogues à ceux qu'on observe dans les derniers stades embryonnaires de *Pleurodeles waltlii* Michaelles.

2. *Système vasculaire.* — On observe aussi une sensible diminution de la vascularisation de l'œil et de ses annexes. La taille de l'artère ophtalmique, de ses branches choroïdienne, sous-oculaire et anté-orbitaire décroît. Le rameau orbitaire de l'artère faciale qui irrigue les muscles extrinsèques de l'œil, disparaît.

3. *Nerf optique.* — Les rares fibres nerveuses issues des cellules ganglionnaires de la rétine, se réunissent à la papille en un tractus de 5 à 8 μ de diamètre. Le nerf optique pénètre dans l'orbite par la face postéro-ventrale de l'œil. Il suit l'artère ophtalmique; nerf et artère passent sous le nerf ophtalmique profond, puis contournent le trabécule vers le foramen optique percé dans la paroi osseuse du procès orbitaire du pariétal. Le *lumen* embryonnaire est conservé dans le pédicule optique, à l'entrée du nerf dans le plancher du diencéphale. Le nerf optique, continu de l'œil au diencéphale, montre peu de signes de régression; mais par sa structure histologique, sa position ventrale et son *lumen*, il révèle un développement incomplet. Il est caractérisé par la disharmonie croissante qui existe entre sa très grande longueur et sa section remarquablement stable (10 à 15 μ). Chez les jeunes larves il n'existe qu'un vestige de chiasma, mais pas de *tectum opticum*.

4. *Globe oculaire.* — L'œil, sphéroïdal et légèrement allongé antéro-postérieurement, n'occupe qu'un faible volume de l'orbite. Enveloppé par du tissu conjonctif lâche, il est situé au-dessus du processus anté-orbitaire chez les jeunes larves. La taille maximale de l'œil (365 μ) se trouve comprise entre la naissance et deux mois, lorsque les animaux mesurent de 18 à 28 mm de long. La taille de l'œil décroît ensuite au cours de la vie larvaire. Les larves âgées ont des yeux relativement plus petits que les jeunes. La croissance de l'œil par rapport à la taille est compatible avec une allométrie dont le coefficient de croissance α est voisin de — 0,36. Ce coefficient rend compte de l'énantiométrie de l'œil. Ainsi, l'œil subit à la naissance un arrêt de croissance, suivi d'une régression au cours de la vie larvaire. L'œil, visible extérieurement, fait saillie par rapport à la surface de la tête chez la très jeune larve. Il ne s'enfonce dans les tissus que chez l'adulte. La peau est réduite à deux couches de cellules en face de l'œil chez la très jeune larve, pour ensuite s'épaissir et devenir semblable à celle du corps. Il n'y a ni cornée, ni limbe scléro-cornéen. Entre le cristallin et la sclérotique existe une chambre antérieure de l'œil très réduite en communication avec la chambre postérieure. Cette disposition correspond à une structure embryonnaire. La sclérotique mince et fibreuse passe devant l'œil. La choroïde de la larve ne diffère pas sensiblement de la choroïde de l'adulte décrite par Schlampp ([2]). Les enveloppes de l'œil ne montrent aucun indice de dégénérescence. L'organisation de la sclérotique et de la choroïde à partir du mésoderme semble arrêtée avant la différenciation de la choroïde ciliaire. La rétine ciliaire est constituée par une zone triangulaire épaisse qui s'appuie par la pointe sur le cristallin et dont la base est séparée de la rétine par un repli ciliaire. Elle possède la membrane limitante interne de la rétine; elle est doublée extérieurement par le feuillet pigmentaire. Par ses noyaux cellulaires allongés et en disposition radiée à partir de l'angle ciliaire, il est facile de la distinguer de la rétine *sensu stricto*. Cette disposition a été retrouvée chez l'embryon de Pleurodèle. Rétine irienne et choroïde irienne font défaut.

5. *La rétine.* — Chez la larve les couches habituelles de la rétine peuvent être distinguées. Le plexus cérébral, plus développé que le plexus basal, n'existe comme ce dernier, que dans la région médiane de la rétine. Il en est de même chez l'embryon de Pleurodèle jusqu'au stade larvaire 37 où les couches de la rétine s'étalent en largeur. L'aspect embryonnaire de la rétine ciliaire se retrouve dans la rétine proprement dite. La rétine est caractérisée par :

— son épaisseur;
— la grosseur, le petit nombre et la dissociation relative de ses éléments;
— la persistance de mitoses;
— le maintien du pli de continuité feuillet pigmentaire-rétine;
— la direction ventrale du tractus optique.

Chez le Protée, les parties externes des cellules visuelles sont le plus souvent réduites à une expansion cytoplasmique en demi-cercle ou globuleuse. Seule, la condensation superficielle du cytoplasme est colorable par l'hématoxyline ferrique. Ces expansions supranucléaires ont alors l'aspect des premiers stades du développement des cellules visuelles. On peut parfois observer une ébauche de l'article externe. Les cellules de l'épithélium pigmentaire ne présentent pas de prolongement protoplasmique vers les cellules visuelles.

6. *Le cristallin.* — Le cristallin de la larve de huit jours est encore vésiculeux. L'épithélium capsulaire antérieur est constitué d'une seule couche de cellules. La paroi postérieure donne des cellules cristalliniennes. Certains des noyaux émigrés vers le centre gardent leur individualité, ne s'étant pas encore fusionnés pour donner le noyau cristallinien. Le cristallin de la larve de Protée ressemble beaucoup à celui de l'embryon de Pleurodèle. Chez les larves de deux, sept et douze mois, une mince couche de vitré le sépare de la membrane limitante interne. L'épithélium antérieur disparaît. Les cellules cristalliniennes sont moins nombreuses et le noyau cristallinien se désintègre. La vésicule de dégénérescence perd sa forme primitive et peut même entrer en communication avec l'extérieur. Au cours de la vie larvaire, la taille du cristallin passe de 101 à 49 μ. Il disparaît chez les animaux de 10 à 12 cm de long. Le coefficient de croissance α' voisin de $-0{,}80$ montre que la croissance énantiométrique du cristallin est plus accentuée que celle de l'œil.

7. *Interprétation.* — Deux hypothèses ont été proposées pour rendre compte de la structure oculaire du Protée. Kammerer [3] et Gostajeva [4] affirment que l'œil adulte serait le résultat de la seule dégénérescence provoquée par l'obscurité. Mais il est plus vraisemblable d'admettre que la perte de fonction aurait précédé la colonisation des cavernes par le Protée : Hawes [5], Vandel et Bouillon [6]. La réduction des yeux serait un phénomène héréditaire lié à l'état néoténique de cet Urodèle, phénomène retrouvé chez de nombreux Pérennibranches. Cette seconde hypothèse nous apparaît comme la plus proche de la réalité; car l'étude du développement larvaire montre que l'œil conserve un certain nombre de caractères embryonnaires.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) R. Wiedersheim, *Archiv. mikros. Anat.*, 35, 1890, p. 121-140.
(2) K. W. Schlampp, *Zeit. wiss. Zool.*, 53, 1892, p. 537-557.
(3) P. Kammerer, *Arch. Entwickl.*, 33, 1912, p. 349-461.
(4) M. N. Gostajeva, *C. R. Acad. Sc. Moscou*, 67, 1949, p. 177-180.
(5) R. S. Hawes, *Quart. J. Micros. Sc. N. S.*, 86, 1946, p. 1-53.
(6) A. Vandel et M. Bouillon, *Ann. Spéléologie*, 14, 1959, p. 111-127.

(*Laboratoire de Zoologie,*
Faculté des Sciences de Toulouse
et *Laboratoire Souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *La greffe bréphoplastique de ganglions sympathiques chez la Souris.* Note (*) de M. Raoul-Michel May et Mme Christiane Bouchard-Madrelle, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Alors que Marinesco et Minea ([1]), Ramón y Cajal ([2]), n'ont pu obtenir la survie des ganglions sympathiques greffés de Mammifères que pendant quelques jours, nous avons pu les maintenir de façon durable en usant de deux artifices, chez la Souris (race albinos Swiss). Le premier est d'irradier les Souris porte-greffes avec 600-750 r de rayons X sous 70 kV; le deuxième est d'implanter après quelques heures la colonne vertébrale cervicale, dorsale et lombo-sacrée d'un souriceau nouveau-né de même race, débarrassée des muscles pectoraux et abdominaux, mais avec son plastron thoracique. L'implantation est faite par mise en place du greffon dans la partie antérieure du dos, sous la peau (et les muscles peauciers) incisée et largement décollée du corps. Nous avons fait 68 transplantations et avons étudié 10 greffons après 4 jours, 15 après 8 jours, 15 après 16 jours, 8 après 21 jours, 10 après 1 mois, 8 après 2 mois, 2 après 7 mois.

La moelle épinière et les ganglions spinaux greffés dégénèrent dès le quatrième jour après l'opération, tous les neurones disparaissant et sont remplacés par des polynucléaires et des fibrocytes. Les ganglions sympathiques, par contre, subsistent.

Examinés après coloration des coupes au moyen de l'hématoxyline de Regaud et du trichrome de Masson, les ganglions sympathiques ainsi greffés, prélevés entre la première et la quatrième semaine après cette opération, possèdent des neurones normaux, avec un noyau clair, nettement nucléolé, et un cytoplasme peu vaste mais riche en granulations, probablement ribonucléiques.

La technique d'imprégnation de Bodian permet d'observer la présence de nombreuses neurofibrilles et la transformation de certains neurones unipolaires en neurones multipolaires.

Vers la cinquième semaine de greffe, les cellules sympathiques montrent une inégalité de taille de leur cytoplasme qui va persister pendant des mois. Mais ceci n'est pas constant; nous avons, en effet, observé plusieurs ganglions sympathiques implantés depuis deux mois dont les neurones avaient tous une dimension semblable et apparemment normale (*fig.* 1). Lorsqu'elle se produit, l'inégalité de taille du cytoplasme des neurones impliqués semble due à leur gonflement; celui-ci se produit à peu près à la même vitesse que la chromatolyse de neurones rachidiens dont on a coupé l'axone. C'est ainsi que Chan-nao Liu ([3]) constate que la chromatolyse se fait d'autant plus vite que la section de l'axone est plus proche du périkaryon.

Après la cinquième semaine de greffe, les neurones sympathiques ont tendance à perdre leurs prolongements et à devenir argyrophobes. Mais ceci se fait progressivement. Des ganglions greffés depuis sept mois (*fig.* 2 et 3)

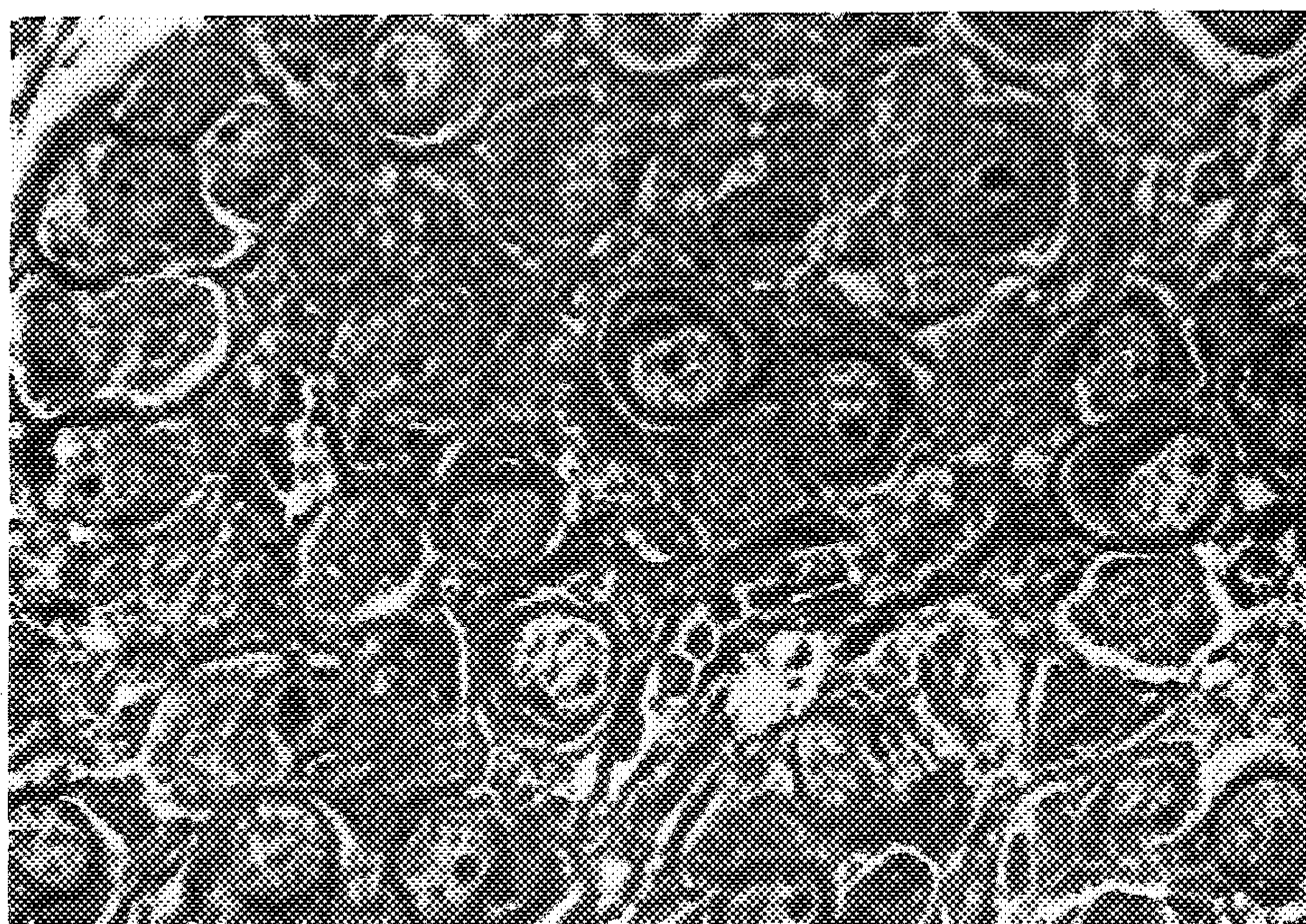


Fig. 1. — Ganglion cervical prélevé après deux mois de greffe. Neurones tous de dimensions semblables, sans beaucoup de cellules satellites ni fibroblastiques; belle vascularisation (G × 500).

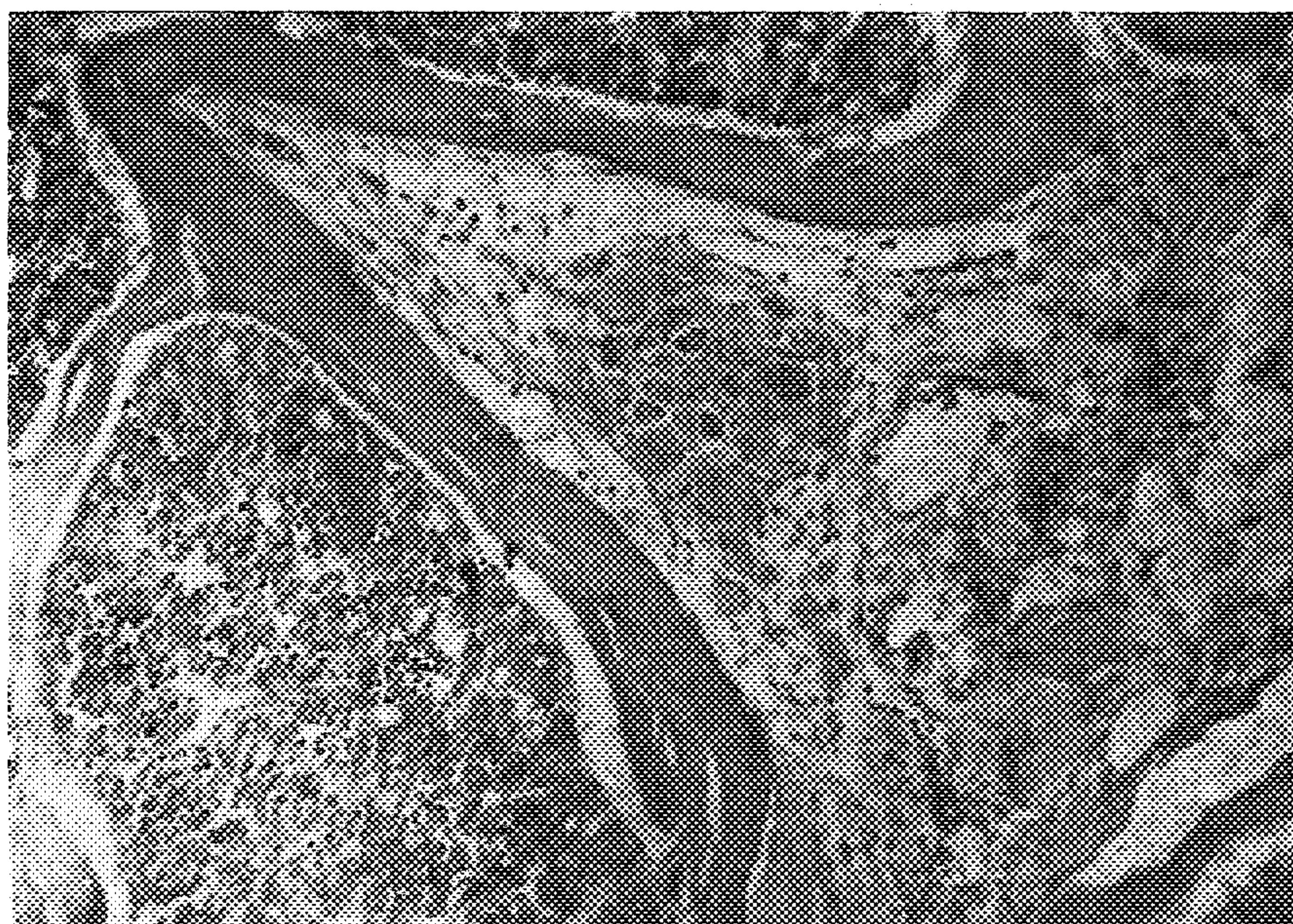


Fig. 2. — Ganglion lombaire prélevé après sept mois de greffe. Il est logé entre des travées osseuses bien développées et contenant de la moelle osseuse dense (G × 35).

montrent une inégalité de taille de certains périkaryons qui est assez marquée. Certaines des cellules sympathiques sont même devenues pycnotiques; mais il n'y a ni dégénérescence graisseuse ni mélanisation. Par contre plusieurs neurones sont polynucléés, possédant de deux à cinq noyaux, et les neurofibrilles ont disparu. D'autres neurones semblent diminués de taille, et prennent fortement les colorants.

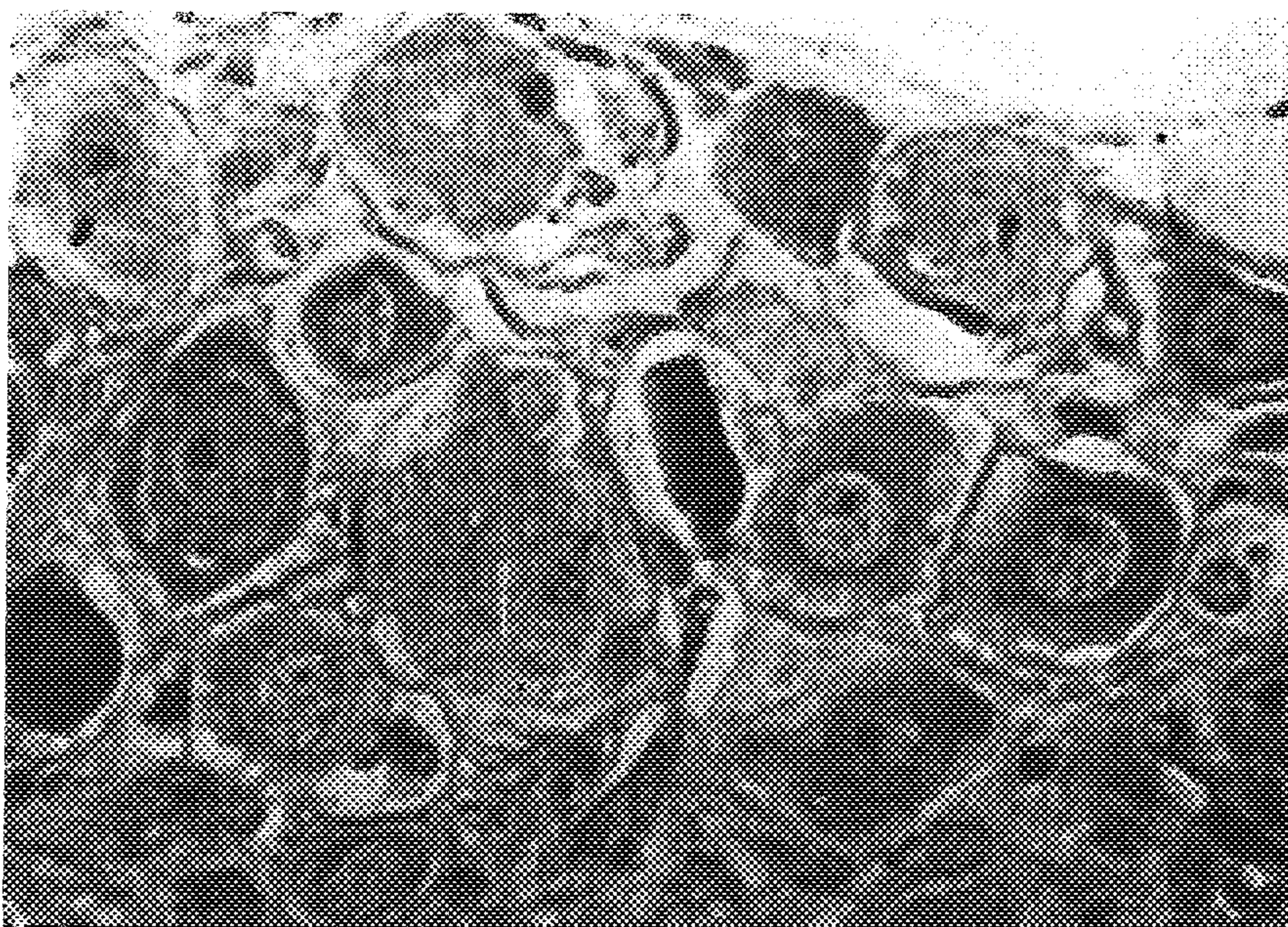


Fig. 3. — Même ganglion que celui de la figure 2. Neurones de dimensions variables, certains normaux avec inclusions périnucléaires nettes, d'autres hypertrophiés à cytoplasme pâle, deux pycnotiques (G × 300).

Conclusions. — La greffe bréphoplastique de toute la colonne vertébrale cervicale, dorsale et lombo-sacrée, avec son plastron thoracique, sous la peau de Souris préalablement irradiées, permet la survie de nombreux ganglions de la chaîne sympathique. Parfaitement normaux cinq semaines après leur implantation, les neurones implantés perdurent jusqu'au sacrifice, sept mois après l'opération; un certain nombre d'entre eux montrent pourtant des phénomènes très lents de dégradation, peut-être due à la suppression de leur activité normale.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) G. Marinesco et J. Minea, *Comptes rendus*, 144, 1907, p. 450-452; *C. R. Soc. Biol.*, 63, 1907, p. 83-85.

(2) S. Ramón y Cajal, *Degeneration and regeneration of the nervous system.* Trad. R. M. May, Rééd. 1959. Hafner Publ. Co., New York, 769 pages, t. II, p. 477-481.

(3) Chan-Nao-Liu, dans W. F. Windle, *Regeneration in the central nervous system*, Thomas, Springfield, Illinois, 1955, 311 pages.

(*Laboratoire d'Anatomie Comparée,*
Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Orsay, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Survie, en culture* in vitro, *d'organes de* Calyptræa sinensis *L.* (*Mollusque Prosobranche*). Note (*) de MM. WILFRIED STREIFF et ANTOINE PEYRE, transmise par M. Albert Vandel.

La mise au point d'un milieu de culture à base d'albumine d'œuf a été réalisée pour l'explantation d'organes de *Calyptræa sinensis*, Mollusque marin; ce milieu a permis de cultiver pendant 8 à 17 jours les organes suivants : tentacule, pénis, ovaire, testicule, vésicule séminale, intestin hépato-pancréas.

La culture d'organes suivant la technique d'Ét. Wolff et K. Haffen [1] n'a été que très récemment adaptée aux Invertébrés marins.

Une première tentative de Ph. Sengel [2] pour les cultures organotypiques de *Barnea candida* et de *Ciona intestinalis* et d'Émilienne Wolff [3] pour celles de Limule nous a fourni une excellente base pour la mise au point d'une méthode de culture convenant à divers organes de *Calyptræa*. Pour nos études d'endocrinologie et de cytologie sexuelle, nous avons d'abord utilisé le milieu M de Sengel qui nous a donné d'excellents résultats pour les cultures d'intestin et de pénis; mais s'est révélé, rapidement, incapable d'assurer la survie prolongée d'autres organes. Nous avons dans ces conditions été amenés à adapter un milieu dérivé de celui de L. Vakaet et L. Pintelon.

Le milieu A 6 utilisé ici a la composition suivante :

— Gélose à 1 % dans le liquide de Gey : 7 gouttes;

— Eau de mer filtrée stérile : 6 gouttes;

— Albumine d'œuf à 50 % dans du milieu Tyrode : 3 gouttes.

Le milieu A 7, simple variante du milieu A 6, renfermant quatre gouttes d'albumine au lieu de trois, a été également utilisé pour les cultures d'hépato-pancréas.

Nous avons procédé à l'explantation des organes après stérilisation dans des bains d'antibiotiques appropriés à chacun d'eux.

RÉSULTATS GÉNÉRAUX. — 232 explantations ont été réalisées et se répartissent comme suit :

TABLEAU I.

Nature de l'explant.	Nombre d'explants.	Nombre d'explants cultivés. 8 jours.	12 jours.	17 jours.	Milieu.
Tentacules	20	12	–	8	A 6
Pénis	30	22	–	8	A 6
Ovaire	23	11	12	–	A 6
Testicule	24	17	7	–	A 6
Vésicule séminale	18	–	18	–	A 6
Intestin	32	–	32	–	A 6
Hépato-pancréas	69	69	–	–	A 6
	16	–	16	–	A 7

Analyse morphologique et histologique. — *Tentacule oculaire.* — Tous les tentacules sont complètement cicatrisés au bout de 48 h et prennent un aspect très légèrement contracté en culture. La coloration de l'épithélium est identique à celle observée sur le vivant. La pigmentation et les granulations calcaires, en particulier, sont parfaitement conservées après 17 jours de culture. *Tous les tentacules présentent à la fin de l'explantation un excellent réflexe de contraction à l'approche d'une source de chaleur, ou après une légère piqûre.* L'examen histologique montre un épithélium de revêtement et une zone conjonctivo-musculaire exempte de toute trace de nécrose. La ciliature externe est très saine ainsi que les cellules à mucus dont la sécrétion paraît normale. Les cellules pigmentaires de l'œil sont également en très bon état.

Pénis. — Trente pénis ont été prélevés par section à la base du tentacule oculaire, puis cultivés, soit pendant 8 jours sans repiquage, soit pendant 17 jours après repiquage le 7ᵉ jour. Tous les pénis présentent une morphologie identique à celle des animaux vivants, sans aucune trace de contraction. Dans le cas de pénis prélevés sur des mâles mûrs le cuilleron distal conserve sa forme normale. *Au terme de la culture tous les pénis présentent d'excellents réflexes d'élongation et de motilité du cuilleron, après action d'une excitation mécanique ou thermique.* L'examen histologique ne montre, même après 17 jours de culture, aucune trace de nécrose dans l'épithélium de revêtement ou dans la musculature lâche sous-jacente.

Ovaire. — Le prélèvement de fragments d'ovaire est assez délicat à réaliser, étant donné le voisinage et l'intrication de celui-ci avec l'hépato-pancréas. Pour 23 ovaires, la culture a été poursuivie pendant 8 jours sans repiquage et pour 12 explants, pendant 12 jours après repiquage, le 5ᵉ jour. L'ovaire présente en culture des acinis bien délimités et un épithélium de revêtement dont la pigmentation est très bien conservée. L'étude histologique montre des oogonies, des oocytes en phase de croissance et des ovules parfaitement sains. L'activité nucléolaire et la synthèse d'acide ribonucléique sont normales.

Par contre les lobules d'hépato-pancréas entraînés avec l'ovaire au moment de l'explantation présentent quelques cellules nécrosées, dès le 6ᵉ jour, et jusqu'à 90 % de nécrose dans les cultures de 12 jours.

Testicule. — Sur 24 testicules mis en culture, 17 explants ont été fixés le 8ᵉ jour et 7 le 12ᵉ jour après repiquage. Comme dans le cas de l'ovaire, l'épithélium germinatif et les cellules en cours de différenciation ne présentent aucune trace de nécrose. Les divisions s'effectuent normalement et les spermiogenèses évoluent comme sur le vivant.

Vésicule séminale. — Pour tous les explants, la paroi de la vésicule est formée d'une couche unique de cellules aplaties, très transparentes en culture. Sur coupes histologiques, les cellules épithéliales sont saines. La masse de sperme reste en très bon état, sans aucune trace de nécrose

et l'examen sur frottis *montre que la motilité des spermatozoïdes n'est pas affectée par la culture.*

Intestin. — 32 explants d'intestin moyen ont été mis en culture pendant 12 jours; 27 d'entre eux ont donné d'excellents résultats après repiquage le 5[e] jour. L'examen histologique montre, après 12 jours de culture, l'absence totale de nécrose. Les cellules absorbantes très hautes, au noyau basal effilé, montrent une bordure ciliée très bien conservée. Les cellules à mucus fonctionnent normalement.

Hépato-pancréas. — 69 fragments d'hépato-pancréas ou organes entiers ont été explantés sur le milieu A 6. Cependant, sur ce milieu nous n'avons pu obtenir qu'une survie de 7 à 8 jours, au-delà les cellules se dissocient et dégénèrent. Nous avons donc utilisé pour les explants d'hépato-pancréas le milieu A 7 avec lequel les cultures ont pu être poursuivies pendant 10 à 12 jours, les fragments d'hépato-pancréas constitués par des amas de lobules formés d'une couche monocellulaire très fragile doivent être très soigneusement désinfectés, stérilisés et débarrassés des redies qui peuvent s'y rencontrer quoique ces dernières se cultivent très bien sur le milieu considéré. Jusqu'au 10[e] jour, les deux catégories cellulaires, cellules à « calcaire » et cellules à « ferment », sont bien conservées sans qu'il apparaisse de nécrose. Dans les premières, l'activité sécrétrice semble se poursuivre pendant toute la durée de la culture, par contre les inclusions polyédriques des cellules à « ferment » paraissent disparaître assez rapidement surtout après le 8[e] jour.

En résumé, le milieu de culture A 6, utilisé, permet d'obtenir une survie de 12 à 17 jours, avec des structures histologiques parfaitement conservées, pour la plupart des organes de *Calyptræa sinensis*. Toutefois l'obtention d'une culture correcte d'hépatopancréas n'a pu être menée à bien que sur le milieu A 7 et seulement pendant 12 jours, étant donné les besoins de cet organe. Une étude actuellement en cours nous permettra de préciser les conditions nécessaires à une survie plus longue.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1936; *Texas Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 163.

(2) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3666.

(3) *Bull. Soc. Zool.*, 87, 1962, p. 120-126.

(4) *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 174.

(*Laboratoire de Biologie générale*
et *Institut de Physiologie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Étude de la spécificité des antigènes de la cornée.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Faure**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'analyse de la constitution antigénique d'extraits de cornée renseigne sur les facteurs responsables des réactions immunitaires de l'hôte contre l'hétérogreffe de cornée. De tels extraits, injectés localement avant la greffe, augmentent en effet les réactions d'intolérance (1). Les méthodes d'immunodiffusion en milieu gélifié ont permis d'étudier le nombre de ces antigènes, leur spécificité et leur répartition dans la cornée [(2), (3), (4)]. Nous avons cherché à préciser quelques points concernant la spécificité d'organe des antigènes cornéens, leur spécificité d'espèce, leur localisation. Ces questions ont été abordées au cours de recherches plus étendues sur les facteurs immunologiques en jeu dans l'hétérogreffe de la cornée, faites en collaboration (5).

Matériel et techniques. — 48 lapins sont immunisés par une série d'injections sous-cutanées d'extraits aqueux de cornée totale de bovins ou de porcs, ou d'épithélium cornéen bovin, ou de sérums de bovins ou de porcs, mélangés à de l'adjuvant de Freund sans mycobactéries. Le titrage des anticorps sériques par la méthode de Boyden (6) modifiée (7) permet de sélectionner des sérums de titres élevés et semblables. En dépit de cette précaution, les résultats relatifs au nombre des antigènes révélés par immunodiffusion ne sont pas strictement reproductibles et les différences individuelles dans la réponse immunitaire des lapins peuvent expliquer les divergences des résultats des différents auteurs sur ce point. Ces sérums ont été employés comme réactifs d'immunoprécipitation au moyen des techniques de double diffusion en gélose (8), vis-à-vis d'extraits de cornée totale, d'épithélium ou de stroma cornéen et d'hémosérums. La concentration des différents extraits cornéens dont on veut comparer les arcs de précipitation en présence du même immunsérum est identique, rapportée au poids de cornée totale. Pour les expériences concernant la localisation des antigènes dans la cornée, nous préparons des extraits à partir de chacune des deux zones principales de la cornée, l'épithélium antérieur d'une part, le stroma, auquel adhère la membrane de Descemet et l'endothélium, d'autre part (nous désignerons respectivement ces fractions par : épithélium, stroma). La concentration de ces deux types d'extraits est la même, relativement au poids de cornée totale.

Résultats expérimentaux. — 1° Certains des antigènes de la cornée sont retrouvés dans le sérum de la même espèce; d'autres paraissent particuliers au tissu cornéen. Ainsi les immunsérums anti-cornée de Veau donnent, selon les conditions des expériences, avec les extraits de ce même organe, 7 à 12 lignes de précipitation et avec le sérum de Veau 4 à 7 lignes, qui montrent des figures de fusion avec les précédentes. Certains des antigènes

cornéens, au nombre de 2 à 5 suivant les expériences, dont un souvent très abondant, ne sont pas décelés dans le sérum (*fig.* 1 *a*). Les immunsérums anti-cornée de Veau ou de Porc, débarrassés des anticorps correspondant à des facteurs sériques par absorption avec du sérum de même espèce, donnent encore avec les extraits cornéens 2 lignes de précipitation principales et 1 à 3 lignes faibles.

2° Deux des antigènes de la cornée montrent, pour les mammifères considérés, une faible spécificité d'espèce. Les sérums anti-cornée de Veau provoquent toujours 2 lignes de précipitation avec les extraits de cornée de Porc et réciproquement et 2 lignes plus faibles avec la cornée humaine, une faible avec la cornée de Cynocéphale. Ces réactions croisées correspondent à des antigènes apparentés qui donnent lieu, sur les diagrammes de double diffusion, à une « réaction d'identité partielle ».

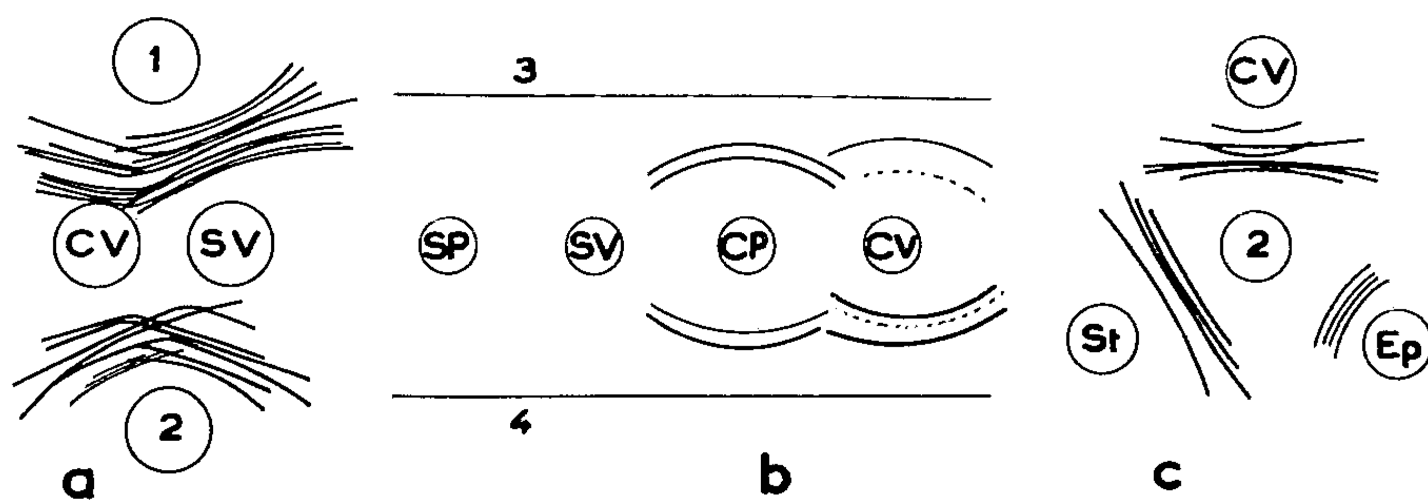


Fig. 1. — Double diffusion en gélose. Réactions : *a.* d'un extrait de cornée totale (CV) et d'un sérum de Veau (SV) avec des immunsérums (1) : antisérum de Veau et (2) : anti-cornée de Veau; *b.* de sérums de Porc (SP) et de Veau, d'extraits de cornée de Porc (CP) et de Veau avec des sérums anti-cornée de Porc (3) et de Veau (4) absorbés par le sérum homologue; *c.* d'extraits de cornée totale, de stroma (St) et d'épithélium (Ep) cornéens de Veau avec un immunsérum anti-cornée totale de Veau.

3° Ces antigènes apparentés des cornées de Veau et de Porc paraissent propres au tissu cornéen. On n'obtient aucune précipitation entre le sérum anti-cornée de Veau et le sérum, l'humeur aqueuse ou le vitré de Porc. L'absorption du sérum anti-cornée de Veau par du sérum de Porc ne modifie pas son diagramme de précipitation avec l'extrait de cornée de Porc. Le sérum anti-cornée de Veau absorbé par du sérum de Veau et le sérum anti-cornée de Porc absorbé par du sérum de Porc précipitent l'extrait cornéen hétérologue comme l'extrait homologue. De plus, surtout dans le cas de l'extrait de cornée de Porc, les deux diagrammes de double diffusion, avec le sérum homologue et avec le sérum hétérologue, sont sensiblement identiques, montrant l'un et l'autre 2 lignes de précipitation (*fig.* 1 *b*). Ainsi, deux des antigènes de la cornée apparaissent à la fois doués de spécificité tissulaire cornéenne et dépourvus de spécificité d'espèce.

4° Les antigènes de la cornée se répartissent inégalement entre l'épithélium et le stroma. Le diagramme de l'extrait de cornée totale est la somme de ceux des extraits de stroma et d'épithélium révélés par un sérum

anti-cornée totale. Le diagramme de l'épithélium présente deux bandes principales, dont une souvent intense et deux ou trois autres bandes beaucoup plus faibles (*fig.* 1 *c*). Divers tests donnent à penser que les deux antigènes principaux de l'épithélium peuvent être identifiés avec les antigènes spécifiques de la cornée (absents du sérum) et responsables des réactions croisées entre le Veau et le Porc. Tous les antigènes du stroma paraissent également présents dans le sérum. Aucun antigène spécifique de l'épithélium ne se retrouve, en quantité décelable, dans le sérum. Ainsi, le sérum de Lapin anti-sérum bovin donne les mêmes précipitations avec l'extrait de cornée bovine totale et l'extrait de stroma et aucune précipitation notable avec l'extrait d'épithélium. Absorbé par du sérum de Veau, le sérum anti-cornée bovine totale ne provoque pas de précipitation avec le stroma et donne sensiblement le même diagramme (2 lignes principales et 3 lignes faibles) avec l'extrait de cornée totale et l'extrait d'épithélium. Le sérum anti-cornée de Veau produit exactement les mêmes lignes de précipitation avec la cornée de Porc totale et avec son épithélium. Après absorption par de l'extrait d'épithélium de Porc, la réaction de ce sérum avec l'extrait de cornée totale est aussi complètement supprimée qu'avec l'extrait d'épithélium.

Conclusions. — Parmi les fractions antigéniques de la cornée, une au moins, probablement deux, ont une faible spécificité d'espèce. Absentes du sérum de la même espèce, ou présentes à une concentration trop faible pour qu'on puisse les mettre en évidence, ces antigènes paraissent doués de spécificité d'organe. Ils sont localisés principalement ou uniquement dans l'épithélium cornéen. Dans le stroma cornéen, en effet, nous n'avons pas mis en évidence d'antigène qui ne puisse être retrouvé également dans le sérum de la même espèce, ou qui donne lieu à des réactions croisées entre les espèces étudiées.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) P. PAYRAU, Y. POULIQUEN et J. P. FAURE, *Ann. Oculist.*, 194, 1961, p. 1.
(2) J. GEERAETS, M. D. CHAN et D. GUERRY, *Arch. Ophtalmology*, 64, 1960, p. 129.
(3) J. FRANÇOIS et M. RABAEY, 68e *Congr. Soc. Fr. Opht.*, Paris, 1961.
(4) H. REMKY, 69e *Congr. Soc. Fr. Opht.*, Paris, 1962 (sous presse).
(5) P. PAYRAU, G. OFFRET, J. P. FAURE, Y. POULIQUEN et J. P. HAMEAU, *Arch. Ophtalmologie*, 1963 (*en cours*).
(6) S. V. BOYDEN, *J. Exper. Med.*, 93, 1951, p. 107.
(7) R. LINZ, E. LECOCQ et E. MANDELBAUM, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 367.
(8) O. OUCHTERLONY, *Acta Path. Microbiol. Scandinav.*, 26, 1949, p. 507.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire, Faculté des Sciences, Paris.*)

GÉNÉTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la régulation de la synthèse du DNA chez les bactéries : l'hypothèse du réplicon* [1]. Note (*) de MM. **François Jacob** et **Sydney Brenner**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le matériel génétique d'un phage tempéré peut se multiplier, soit végétativement indépendamment du chromosome bactérien, soit comme prophage attaché à ce chromosome et soumis à la régulation de ce dernier. Le facteur sexuel F d'*E. coli* peut aussi se reproduire, soit de façon autonome chez les bactéries F^+, soit en harmonie avec le chromosome auquel il est attaché chez les bactéries Hfr. Un segment de chromosome bactérien, transféré par conjugaison ou transformation, peut se recombiner avec un chromosome de la bactérie réceptrice, mais en revanche il paraît incapable de se multiplier tel quel. Le même segment chromosomique, incorporé à un épisome (phage ou F) se réplique au rythme de cet épisome. Il est donc clair qu'un chromosome (de bactérie ou de phage) ou un épisome constitue une *unité de réplication indépendante* ou *réplicon*, dont la reproduction est régie par la présence et l'activité de certains déterminants qu'il porte. Les caractères des réplicons exigent qu'ils déterminent des systèmes spécifiques gouvernant leur propre réplication.

Le mécanisme de répression génétique qui règle le taux de synthèse des protéines [2] ne semble pas applicable à la régulation de la synthèse du DNA car il permet mal de rendre compte des faits concernant la réplication du phage ou de F. Ces faits peuvent être expliqués par un schéma modifié dans lequel l'élément cytoplasmique spécifique serait non pas un inhibiteur, comme un répresseur de synthèse protéique, mais un élément *actif* de la réplication, que nous appellerons *initiateur* sans préjuger de son rôle chimique (DNA-polymérase, enzyme convertissant un DNA inactif en « amorce », etc.). Un réplicon serait alors caractérisé par au moins deux déterminants spécifiques : 1° un gène de structure gouvernant la synthèse d'un initiateur spécifique; 2° un opérateur de réplication, ou *réplicateur*, élément spécifique de reconnaissance sur lequel agirait l'initiateur correspondant et qui permettrait la réplication de tout le DNA qui lui est attaché. Comme un répresseur de synthèse protéique, un initiateur est censé agir en position trans sur les réplicons de la bactérie porteurs du réplicateur correspondant. Comme un opérateur, un réplicateur est censé agir seulement en position cis et permettre la copie de la séquence nucléotidique qui lui est attachée. Les deux éléments sont spécifiques en ce sens que l'initiateur d'un réplicon donné (un phage par exemple) reconnaît le réplicateur de ce réplicon, mais non des autres (du chromosome bactérien ou d'autres phages). Ce sont les seuls éléments spécifiques en ce sens qu'une fois la réplication amorcée par ce système, toute séquence nucléotidique attachée au réplicateur est copiée.

L'infection d'une bactérie par un phage entraîne la synthèse de protéines « précoces » qui, selon ce modèle, comprendraient l'initiateur spécifique du phage; celui-ci agirait sur le réplicateur du DNA du phage et permettrait sa réplication végétative, indépendamment du chromosome bactérien. Chez le prophage, la synthèse des protéines phagiques, donc de l'initiateur, serait inhibée par le système de répression assurant l'immunité des bactéries lysogènes. Le prophage étant attaché au chromosome, donc au réplicateur bactérien, serait répliqué par le système bactérien. Chez les bactéries lysogènes infectées par un phage homologue, la synthèse de l'initiateur par le DNA surinfectant serait inhibée par l'immunité. Le DNA du phage surinfectant ne pourrait donc se multiplier de façon autonome. N'étant pas attaché au chromosome bactérien, il ne pourrait pas non plus être répliqué par le système bactérien. Ainsi s'expliquerait le fait que ce DNA ne se reproduit pas.

On peut également envisager que chez les bactéries F^+, F soit répliqué de façon autonome par son propre système de réplication, alors que chez les bactéries Hfr, F attaché au chromosome bactérien serait répliqué par le système bactérien, le système F étant alors inhibé. Il y a toute raison de croire que F n'est pas distribué au hasard dans le cytoplasme, mais plutôt associé à la surface bactérienne [3]. Ces propriétés, jointes à celles attribuées aux réplicons en général, conduisent à l'hypothèse suivante : pendant la conjugaison, l'appariement spécifique entre bactéries Hfr et F^- activerait le système de réplication F. Agissant sur le réplicateur F, l'initiateur F provoquerait la formation d'une réplique chromosomique, commençant au point d'attachement de F et continuant le long du chromosome, l'une des répliques étant transférée aux bactéries F^- à mesure qu'elle est formée. Cette hypothèse, qui permet de rendre compte de la plupart des faits concernant la conjugaison bactérienne, conduit à des prédictions précises dont quelques-unes ont déjà reçu une confirmation expérimentale. D'une part, on sait qu'à certaines concentrations les acridines n'affectent pas la multiplication bactérienne alors qu'elles bloquent la reproduction de F chez les bactéries F^+ mais non chez les bactéries Hfr [4]. Le système de réplication de F paraît donc plus sensible aux acridines que celui des bactéries. Or les mêmes concentrations d'acridines inhibent le transfert génétique au cours de la conjugaison entre bactéries Hfr et F^- [5] comme le prévoit l'hypothèse selon laquelle c'est une réplique du chromosome Hfr formée par le système de réplication F qui est transférée. D'autre part, chez des bactéries F'^+, nous avons isolé des mutants thermosensibles de F : l'épisome se reproduit normalement à 30° mais non à 37°. A 37°, incapable de se reproduire, il est dilué au cours de la multiplication bactérienne. Après retour à 30°, il se multiplie à nouveau. Le transfert de F ou du chromosome bactérien par ces bactéries est fortement réduit. Ces caractères sont transmissibles en série avec F. A partir de ce mutant F'^+, ont été isolées des bactéries Hfr chez qui la

réplication de F, alors intégré, n'est plus thermosensible. Ces bactéries Hfr transmettent mieux leur chromosome aux bactéries F^- à 30 qu'à 37° ([5]). Il semble donc bien que cette mutation de F affecte un élément nécessaire aussi bien à la *réplication autonome* (mais non à celle intégrée) de F qu'au *transfert de matériel génétique* pendant la conjugaison.

Si elle se confirme pour F, l'hypothèse d'une relation entre réplication du DNA et phénomènes de surface pourrait être étendue aux autres réplicons bactériens, car elle permettrait d'expliquer que la réplication du DNA et la division cellulaire soient coordonnées. Le chromosome bactérien pourrait être fixé (par son réplicateur) en un point de la surface bactérienne qui jouerait à la fois le rôle de centromère et de centrosome. Une réaction de surface amorcerait, à ce niveau, la réplication qui se poursuivrait le long du chromosome. La fin de cette réplication pourrait déclencher l'étape suivante du cycle de division, telle que la formation d'un élément de surface (élément séparant les deux nouveaux chromosomes, septum). C'est seulement alors qu'une réaction de surface déclencherait un nouveau cycle de réplication du chromosome. Une telle séquence : réplication du DNA-événements de surface-réplication du DNA, rendrait compte de la formation précise d'un chrososome et d'un seul par division; la distribution des chromosomes parmi les bactéries filles serait assurée par leur fixation à la surface bactérienne.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

([1]) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Science Foundation » des États-Unis d'Amérique et de l'aide de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

([2]) F. Jacob et J. Monod, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 318-356.

([3]) F. Jacob et E. L. Wollman, *Sexuality and the genetics of bacteria*, Academic Press, New York, 1961, 374 pages.

([4]) Y. Hirota, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, U. S. A., 46, 1960, p. 57-64.

([5]) F. Cuzin, F. Jacob et S. Brenner (sous presse).

(Service de Génétique microbienne de l'Institut Pasteur, Paris, et M. R. C. Laboratory for Molecular Biology, Cambridge.)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les flavonoïdes de la feuille de Coca* (Erythroxylon Coca *Lamk*). *Isolement de rutoside et d'isoquercitroside*. Note (*) de MM. **René-Raymond Paris** et **Pierre Delaveau**, présentée par M. René Souèges.

Des feuilles de Coca, ont été séparés à l'état cristallisé deux hétérosides flavoniques : le premier, relativement abondant fournissant par hydrolyse deux sucres, glucose et rhamnose, et une génine ayant les propriétés du quercétol, a été identifié au rutoside; le second, existant en faible quantité, donne par action des acides la même génine et un seul sucre : le glucose; il s'agit de l'isoquercitroside.

Si les alcaloïdes de la Coca ont fait l'objet de nombreux travaux et sont maintenant bien connus, il n'en est pas de même des flavonoïdes dont la structure est encore indéterminée. A notre connaissance, seuls Warden ([2]) en 1888, puis Hesse ([1]) en 1902 ont signalé la présence de pigments jaunes. Le premier a décrit une substance dénommée acide cocatannique, qu'il pense voisine du quercitrin, le second a isolé deux glucosides : l'un appelé cocacitrin, F 186°, donne par hydrolyse acide du « cocaose » et une génine la cocacétine, soluble dans l'éther; l'autre (F 164°) ou cocaflavine, se dédouble en un sucre non déterminé et en cocaflavétine. Il nous a paru intéressant de reprendre ces travaux anciens. Lors d'essais préliminaires effectués à l'aide de la chromatographie sur papier sur la Coca fraîche, il a été établi que les dérivés flavoniques étaient surtout localisés dans les feuilles, ils sont peu abondants dans les tiges et n'ont pu être mis en évidence dans les racines. D'autre part, ayant pu nous procurer (grâce à M. Roques) trois variétés de Coca : var. *bolivianum* (Coca de Huanuco), var. *novogranatense* (Coca de Truxillo) et var. *spruceanum* (Coca de Java) nous avons pu constater que les chromatogrammes étaient analogues d'une variété à l'autre en ce qui concerne les dérivés flavoniques. Les teintures de feuilles fournissent notamment deux taches (de R_f 0,44 et 0,60) avec le mélange de Partridge (butanol acétique), présentant avec la potasse, le chlorure ferrique, le chlorure d'aluminium, les réactions des flavonoïdes.

Nous avons alors tenté l'extraction de ces dérivés flavoniques. L'épuisement successif des feuilles sèches, pulvérisées, dans un appareil de Soxhlet (éther de pétrole, chloroforme, acétate d'éthyle, acétone, alcool) n'a pas fourni de produits cristallisés. L'acétate d'éthyle n'enlève que des traces de flavonoïdes, l'extraction est meilleure avec l'acétone et l'alcool mais la purification des extraits acétonique et alcoolique est laborieuse.

De meilleurs résultats ont été obtenus par une technique souvent utilisée dans notre laboratoire et qui est une modification de la méthode de Charaux ([3]). Les feuilles sèches, pulvérisées, sont traitées à deux reprises par de l'alcool bouillant. Celui-ci est concentré sous pression réduite

jusqu'à consistance d'extrait mou. Ce dernier est repris par de l'eau bouillante, le filtrat dégraissé à l'éther est mis au réfrigérateur pendant quelques jours. On obtient ainsi un précipité jaunâtre, qui, en chromatographie sur papier (mélange de Partridge), fournit deux taches, l'une importante, de R_f voisin de 0,50, l'autre beaucoup plus faible, de R_f voisin de 0,60. Ce précipité a été purifié, soit par recristallisation dans l'alcool à 30°, soit par chromatographie sur colonne de silice ou de cellulose. Dans ce dernier cas, on élue successivement par l'éther, puis par l'acétate d'éthyle. Des fractions éthérées a été séparée une substance jaune de F (bloc Maquenne) 302-303°, présentant les réactions colorées des flavonols et qui a été identifiée (R_f, spectre ultraviolet) au quercétol; de l'acétate d'éthyle a été isolé un hétéroside flavonique dénommé substance A, de F 208-210° [spectre ultraviolet (au 1/50 000 dans l'alcool à 96°), λ_{max} : 260 et 360 mμ], celui-ci hydrolysé par l'acide sulfurique à 3 % au bain-marie bouillant pendant 4 h fournit 48 % d'une génine insoluble dans l'eau dont le point de fusion et le spectre ultraviolet (λ_{max} : 255 et 380 mμ) correspondent au quercétol ou 5.7.3'.4'-tétrahydroxyflavonol; les eaux mères neutralisées par le carbonate de baryum, soumises à l'analyse chromatographique sur papier (solvant : pyridine-butanol-eau (4-6-3) révélateur (aniline, 0,4; thymol, 2; acide phosphorique, 2 et alcool, q. s. pour 150 ml) montrent deux taches de même niveau que le glucose et le rhamnose. D'après ces résultats, la substance A a été identifiée au rutoside (quercétol-3-rhamnoglucoside); d'ailleurs le mélange de ces deux corps n'amène aucun abaissement du point de fusion. Les échantillons les plus riches sont ceux du Pérou (var. *novogranatense*) et de Java (var. *spruceanum*) : rendement d'environ 0,50 %. Il restait à isoler le deuxième flavonoside, révélé par la chromatographie sur papier; la préparation de ce dernier à partir des précipités obtenus en milieu aqueux (où il n'existe qu'en très faible quantité) s'étant montré très difficile, nous avons d'abord essayé une séparation en chromatographie sur papier, découpage puis élution par l'alcool des différentes bandes. Cette microméthode a permis de constater d'après l'étude du spectre ultraviolet, des produits d'hydrolyse et de fusion alcaline (phloroglucinol et acide protocatéchique eux-mêmes caractérisés en chromatographie sur papier) que ce deuxième hétéroside contenait du glucose et du quercétol.

Par la suite, ce flavonoïde a pu être obtenu à l'état cristallisé de la façon suivante. Après extraction à l'alcool bouillant, concentration et reprise par l'eau chaude, les solutions aqueuses, dégraissées à l'éther de pétrole, sont épuisées par de l'acétate d'éthyle. Ce solvant est évaporé à sec, le résidu est dissous dans le minimum d'alcool à 30°. Par refroidissement il se forme un précipité jaunâtre, qui est recristallisé dans l'eau bouillante; le rendement est très faible, de l'ordre de 0,01 g pour 100 g de feuilles sèches. Ce flavonoside B possède les caractères suivants : F 232° (bloc Maquenne) ou 218° (tube capillaire), spectre ultraviolet (λ_{max} : 257

et 360 mμ), R_f 0,66 (butanol acétique aqueux (4-1-5), 0,42 (acide acétique à 15 %) et 0,27 (chloroforme, isobutanol et eau, 2-4-4), il s'agit de l'isoquercitroside (quercétol-3-glucoside) déjà isolé par nous de l'*Acacia cyanophylla* Lindl. ([2]), de l'*Holarrhena africana* G. Don. ([3]) et du *Tropæolum majus* L. ([4]) et déjà signalé dans de nombreuses familles ([5]), mais pas encore à notre connaissance chez les Linacées Erythroxylées. Ce flavonoside peut être considéré comme un produit d'hydrolyse partielle du rutoside, cependant, à part le cas du Tabac, il a été rarement signalé chez les plantes à rutine. A la suite de ces recherches, il apparaît que cocacitrin et cocaflavine ne sont que du rutoside et de l'isoquercitroside à l'état impur et que cocacétine et cocaflavétine correspondent en réalité à du quercétol.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) O. HESSE, *Annal. Chem.*, 271, 1892, p. 180 et *J. Prakt. Chem.*, 174, 1902, p. 401.

(2) R. R. PARIS, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 35, 1953, p. 635.

(3) R. R. PARIS et A. FOUCAUD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2634.

(4) R. R. PARIS et P. DELAVEAU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1510.

(5) WARDEN, *Pharm. J.*, 18, 1888, p. 985.

(*Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire de Matière médicale.*)

BIOCHIMIE. — *Quelques données biochimiques sur la métamorphose de* Calliphora erythrocephala *en fonction de divers facteurs.* Note (*) de Mlle **Janine Dutrieu**, présentée par M. Louis Fage.

J'ai montré précédemment ([2]) que le tréhalose, totalement absent des œufs, puis des larves de *Calliphora erythrocephala*, apparaissait en petite quantité chez l'asticot très peu de temps avant la pupaison; c'est seulement chez la pupe qu'il atteint un taux appréciable (4 °/₀₀ du poids frais environ); l'adulte en contient également. Les résultats présentés dans cette Note ont pour but d'apporter quelques compléments à l'étude du métabolisme du tréhalose de *Calliphora*.

L'activité tréhalasique. — J'ai mesuré l'activité tréhalasique d'extraits pulvérulents obtenus par la méthode utilisée chez la courtilière par Frère-Jacque ([4]); on hydrolyse le tréhalose par un poids connu de cet extrait à 39°C dans un tampon phosphaté à pH 6 (le pH optimal a été facilement déterminé sur quelques échantillons).

L'activité tréhalasique est appréciable, bien que faible, chez l'asticot un peu avant la pupaison; pendant la pupaison, elle augmente légèrement mais reste faible. C'est seulement au moment de l'éclosion de l'imago, qu'elle monte en flèche; les extraits de mouches ont également une très forte activité dans les jours qui suivent l'éclosion.

Il serait certainement intéressant d'étudier, de façon plus approfondie, la composition enzymatique de cet extrait : il est très probable qu'il contient plusieurs enzymes différant par leur spécificité, leur pH et leur température optimale ainsi que leur température d'inactivation. C'est ainsi que j'ai déjà pu constater que l'extrait pulvérulent provenant de pupes hydrolyse à peu près aussi bien le saccharose que le tréhalose; bien au contraire des extraits d'animaux en fin de pupaison, ou au moment de l'éclosion, ou encore après l'éclosion, hydrolysent au moins deux fois mieux le tréhalose que le saccharose. En tout cas, il semble que l'enzyme spécifique n'apparaisse sous forme très active qu'assez longtemps après l'apparition du tréhalose.

Injections de glucose et de tréhalose. — L'injection de solutions de glucose et de tréhalose, même en très petit volume (0,002 ml), n'est possible que chez l'asticot; elle est malheureusement impossible chez la pupe qui est entourée d'une enveloppe rigide.

Chez l'asticot avant la pupaison l'injection de glucose provoque, comme on pouvait s'y attendre, une élévation de la teneur en glycogène (qui passe de 9 °/₀₀ environ à 12 ou 13 °/₀₀ du poids frais); la légère augmentation du tréhalose (0,6 à 1,2 °/₀₀ environ) n'est pas très significative. Les pupes provenant d'asticots ayant reçu du tréhalose conservent, au cours de leur pupaison, une teneur artificiellement élevée en glycogène; la teneur en tréhalose est la même que chez des pupes n'ayant pas reçu de glucose.

L'injection de tréhalose augmente légèrement le taux de glycogène de l'asticot; ce fait, ainsi d'ailleurs que la légère augmentation du taux

de tréhalose après injection de glucose, paraît confirmer l'existence d'une faible activité tréhalasique.

Injections d'U. D. P. G. — Chez *Schistocerca gregaria* [Candy, Kilby (1)], l'addition d'uridine diphosphate glucose favorise la synthèse du tréhalose *in vitro* par le corps adipeux. Je n'ai pas obtenu de résultats positifs sur l'asticot vivant de *Calliphora*; notons cependant que je n'ai pu faire d'injections dans la pupe.

Rôle de l'anaérobiose et du froid :

Il est assez remarquable que, chez *Calliphora*, le tréhalose apparaisse pendant la pupaison, c'est-à-dire au moment où la consommation d'oxygène devient très basse par suite de la baisse d'activité du cytochrome *c*. De plus, j'ai observé, chez l'embryon en post-diapause de *Bombyx mori* (3), que l'exposition à basse température (+ 4°) augmentait la teneur en tréhalose; j'ai pensé que le froid pouvait agir en inhibant les ferments respiratoires (l'action du froid est sans doute beaucoup plus nuancée et moins violente que celle de l'anaérobiose). Aussi ai-je étudié sur l'asticot et la pupe de *Calliphora* le rôle de l'anaérobiose et du froid.

Chez les asticots en période d'alimentation un séjour de 24 h dans de l'azote ne fait pas apparaître de tréhalose. Au contraire, chez l'asticot au moment de la pupaison, le séjour sous azote fait largement doubler la teneur en tréhalose (qui passe de 0,8 à 2-2,5 ‰). De même les pupes s'enrichissent considérablement en tréhalose (son taux passant de 3-4 à 8 ‰ et plus) par un séjour de 24 à 48 h sous azote.

Un séjour prolongé au froid (+ 4°) a les mêmes conséquences que l'asphyxie : un séjour de 10 à 15 jours fait presque doubler la teneur des pupes; l'accroissement est relatif à la teneur initiale en tréhalose (avant l'exposition au froid). Un séjour très prolongé (un mois et plus) maintient ce taux constant.

Les lipides (90 ‰ du poids frais environ) et le glycogène (8 à 10 ‰) qui sont des réserves importantes, n'augmentent pas sous l'action du froid; bien au contraire un séjour prolongé à + 4° fait diminuer leur taux.

Que deviennent les réserves des pupes ayant séjourné au froid quand on les replace à + 20° ?

Si le séjour n'a pas été trop prolongé (15 jours), le développement se poursuit normalement : le glycogène et les lipides sont utilisés, le premier au cours de la pupaison, les seconds principalement à l'éclosion; le tréhalose au contraire n'est presque pas utilisé.

Si le séjour a été long (un mois et plus), le développement reprend, mais très souvent les mouches meurent avant ou pendant l'éclosion. Dans ce cas, on observe un épuisement complet du glycogène et du tréhalose, et un épuisement partiel des lipides. Beaucoup de mouches arrivent à éclore en utilisant complètement leur glycogène; elles contiennent alors plus ou moins de tréhalose. Il semble donc bien que le tréhalose soit utilisé seulement après le glycogène; il n'en constitue pas moins une réserve appréciable dans certains cas; chez la mouche, il est utilisé pendant le vol.

Le froid, loin d'arrêter ou seulement de ralentir le métabolisme, provoque donc un remaniement plus ou moins partiel des réserves, par suite sans doute de la rupture des équilibres régnant entre les réactions enzymatiques. Son action se rapproche en cela de celle de l'anaérobiose et peut-être est-ce par l'anaérobiose qu'il agit en partie. En tout cas, ces remaniements peuvent avoir une répercussion importante dans le développement ultérieur de l'organisme. Rappelons pour conclure que récemment, Pahl et Baschofer [7] ont provoqué par un simple séjour dans une atmosphère d'azote, la reprise du développement d'œufs d'*Ascaris* dont l'évolution avait été préalablement stoppée par irradiation aux rayons X; de son côté, Friedl [[5], [6]] provoque à volonté l'éclosion d'œufs operculés de *Fascioloïdes magna* par activation du miracidium par exposition au vide ou à l'azote.

En résumé, le froid et l'anaérobiose provoquent, chez la pupe de *Calliphora erythrocephala* des modifications du métabolisme des glucides dont l'augmentation du tréhalose est un aspect important.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

[1] *Nature*, G. B., 183, 1959, p. 1594-1595.
[2] *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 347.
[3] *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3071.
[4] *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 88.
[5] *J. Parasitol.*, 46, 1960, p. 454.
[6] *J. Parasitol.*, 47, nº 5, 1961, p. 770.
[7] *Biol. Bull.*, 112, 1957, p. 383-389.

(*Laboratoire de Physiologie générale de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

BIOCHIMIE. — *Structure et rôle de la partie glucidique du fibrinogène et de la fibrine : Sur les liaisons des composés glucidiques.* Note (*) de MM. **Laszlo Mester, Elemér Moczar** et **Koloman Laki** (1), présentée par M. Jacques Tréfouël.

La partie glucidique du fibrinogène et de la fibrine contient de l'acide sialique comme groupe terminal, du D-galactose lié 1 : 6 ou en position terminale, du D-mannose en liaison 1 : 3 et de la D-glucosamine N-acétylée liée en position 1 : 4 (ou 1 : 3).

Le fibrinogène, protéine responsable de la coagulation du sang, contient une faible quantité de composés glucidiques [(2), (3)], notamment 1,7 % d'hexoses (D-galactose + D-mannose), 0,8 % d'acide sialique et 1 % de N-acéthyl-D-glucosamine. Ces pourcentages correspondent approximativement à une proportion de 1 mol d'acide sialique, de 3 mol d'hexoses (dont 1 mol de D-galactose et 2 mol de D-mannose) et de 2 mol de D-glucosamine. Cette partie glucidique se répète sept fois sur la totalité d'une molécule de fibrinogène (P. M. 330 000).

Par oxydation sélective [(4), (5)] par l'acide periodique de la partie glucidique du fibrinogène de bœuf nous avons pu démontrer que celle-ci joue un rôle important dans le processus de la coagulation : parallèlement avec l'oxydation des composés glucidiques, le fibrinogène perd sa propriété de coaguler sous l'action de la thrombine.

Par chromatographie sur papier et par analyse nous avons pu mettre en évidence, qu'outre l'acide, c'est le D-galactose qui est oxydé, tandis que les molécules de D-mannose et de D-glucosamine restent inchangées. Du fait que la D-glucosamine et le D-mannose ne sont pas attaqués par l'acide periodique, on peut conclure que les molécules de D-glucosamine N-acétylées sont en liaison 1 : 4 (ou 1 : 3) et les molécules de D-mannose en liaison 1 : 3. Pour les molécules de D-galactose, accessibles à l'oxydation, les liaisons 1 : 2, 1 : 4, 1 : 6 ou une position terminale sont respectivement possibles.

Comme on a pu cliver l'acide sialique du fibrinogène par l'enzyme du *Vibrio cholera* (6) sans toucher aux autres composés glucidiques, l'acide sialique est sans doute en position terminale. En même temps nous avons pu constater par chromatographie sur papier, qu'après l'élimination de l'acide sialique, le D-galactose reste toujours le seul ose attaqué par l'acide periodique.

Après réduction par le borohydrure de sodium du fibrinogène oxydé par l'acide periodique (1,5 h avec 0,1 N $NaJO_4$), suivie d'une hydrolyse acide (1 h avec 1 N H_2SO_4 à 100°), les chromatogrammes sur papier (solvant A : BuOH-EtOH-H_2O 4 : 1 : 5; solvant B : AcOEt-Py-H_2O 2 : 1 : 2; révéla-

teur $AgNO_3/NH_3$) ont montré la présence du *glycol éthylénique* et de la *glycérine*, provenant des produits d'oxydation du D-galactose.

Ces résultats comparés avec les données du tableau suivant indiquent que la liaison du D-galactose est 1 : 6, où il se trouve en position terminale.

Liaison du D-Galactose.	Oxydation par HIO_4.	Produits d'hydrolyse après réduction.
1 : 2	+	Glycérine + glycérine
1 : 3	—	—
1 : 4	+	Glycol + érythritol
1 : 6	+	» + glycérine
Terminale	+	» + »

Comme dans la plupart des cas l'acide sialique est lié avec du D-galactose, il est très probable, que dans le fibrinogène aussi il est lié avec le D-galactose, notamment en position 6.

Dans la fibrine qui, elle, contient 20 % en moins de glucides ([7]) que le fibrinogène, la partie glucidique est composée aussi de l'acide sialique, de D-galactose, de D-mannose et de D-glucosamine N-acétylée [([2]), ([3]), ([7])]. L'étude par chromatographie sue papier de la fibrine oxydée par l'acide periodique confirme que les composés glucidiques ont les mêmes liaisons que dans le fibrinogène.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

([1]) Visiteur de National Institutes of Health, Bethesda, Md., U. S. A. Avec le concours de National Institutes of Health, Bethesda, Md.

([2]) K. LAKI, *The transition of fibrinogen to fibrin*, in J. E. FLYNN, *Blood Clotting and Allied Problems*, New York, Josiah Macy, Jr. Foundation Publications, 1951, p. 217.

([3]) B. BLOMBÄCK, *Arkiv. Kemi*, 12, 1958, p. 99.

([4]) L. MESTER et K. LAKI, *Österr. Chem. Z.*, 62, 1961, p. 318.

([5]) K. LAKI et L. MESTER, *Biochim. Biophys. Acta*, 57, 1962, p. 152.

([6]) N. CHANDRASEKHAV, L. WARREN, A. OSBAHR et K. LAKI, *Biochim. Biophys. Acta*, 63, 1962, p. 337.

([7]) D. BAGDY et I. SZARA, *Acta Physiol. Acad. Sc. Hung.*, 7, 1955, p. 179.

(Institut de Chimie des Substances naturelles, Centre National de la Recherche Scientifique, Gif-sur-Yvette.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'orthohydroxylation du monohydroxybenzène par la tyrosinase de Pomme de terre en présence d'acide ascorbique.* Note (*) de M. **Joseph Neumann**, M[lles] **Gilberte Legrand**, **Geneviève Lehongre** et M. **Jean Lavollay**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans certaines conditions expérimentales l'hydroxylation enzymatique du monohydroxybenzène, déterminée par la mesure directe de la quantité de pyrocatéchol formé, se produit après une période de latence. L'hydroxylation est toujours incomplète. L'arrêt de l'hydroxylation paraît résulter d'un effet compétitif entre monophénol et diphénol.

Dans un travail antérieur concernant l'*o*-hydroxylation des monophénols et leur rôle éventuel de coenzyme dans l'oxydation de l'acide ascorbique par la tyrosinase de Pomme de terre, il a été montré, dans des conditions convenablement choisies, que certains monophénols assurent la même vitesse d'oxydation du système que le diphénol correspondant. D'autres monophénols ne conduisent qu'à des vitesses très inférieures et, dans ce cas, tout se passe comme si une partie du monophénol était inutilisée et, par conséquent, n'avait pas été hydroxylée (1).

En dosant l'*o*-diphénol apparu dans des systèmes analogues (monophénol-acide ascorbique-tyrosinase d'*Agaricus*), Kendal a montré que, si certains monophénols tels que le paracrésol sont hydroxylés en *o*-diphénol avec un rendement proche de l'unité, d'autres, tels que le monohydroxybenzène, ne le sont que partiellement en raison de l'arrêt de l'hydroxylation attribué par l'auteur à l'inactivation de l'enzyme (2).

Dans le but de reprendre l'étude de la cinétique de l'hydroxylation du monohydroxybenzène dans nos conditions expérimentales, nous avons mis au point un microdosage spectrophotométrique du pyrocatéchol en adaptant la méthode de Hoepfner (3) aux milieux contenant de l'acide ascorbique et du monohydroxybenzène (4). Il est ainsi devenu possible de déterminer des quantités très faibles de pyrocatéchol : 0,33 à 15 μg/ml.

L'étude de l'hydroxylation du monohydroxybenzène par la polyphénol-oxydase de Pomme de terre en présence d'un excès d'acide ascorbique fait l'objet de la présente Note.

Les conditions expérimentales sont indiquées dans les légendes des figures 1 et 2 et du tableau I.

L'expérience montre que la formation du pyrocatéchol suit deux types différents de courbes suivant la concentration de l'enzyme. Dans les conditions de la figure 1 (concentration relativement élevée d'enzyme) le pyrocatéchol est formé dès l'origine avec une vitesse maximale (courbes 1 et 2); mais dans les conditions de la figure 2 (concentration relativement faible d'enzyme) une période d'induction assez longue est observée (courbe 5). Si l'on ajoute initialement au même milieu une quantité de

pyrocatéchol égale à celle qui est apparue à la fin de la période d'induction, la vitesse de formation du pyrocatéchol est maximale dès l'introduction de l'enzyme (*fig.* 2, courbe 6). Dans le cas où la concentration de l'enzyme est relativement forte (*fig.* 1, courbes 3 et 4) l'hydroxylation a produit au maximum une quantité de pyrocatéchol correspondant respectivement à 22 et 39 % du monophénol (*fig.* 1, courbes 1 et 2).

D'autre part, si l'on ajoute initialement des quantités variées de pyrocatéchol au système comprenant le monohydroxybenzène, l'acide ascorbique et la tyrosinase (conditions d'obtention de la courbe 1), le rapport moléculaire : pyrocatéchol/monohydroxybenzène tend vers la valeur 0,20 (tableau I). Il est donc relativement constant pour un système déterminé et indépendant de la quantité de pyrocatéchol présente au départ. Il semble donc que la réaction d'hydroxylation soit arrêtée ou tout au moins très ralentie lorsque ce rapport est atteint.

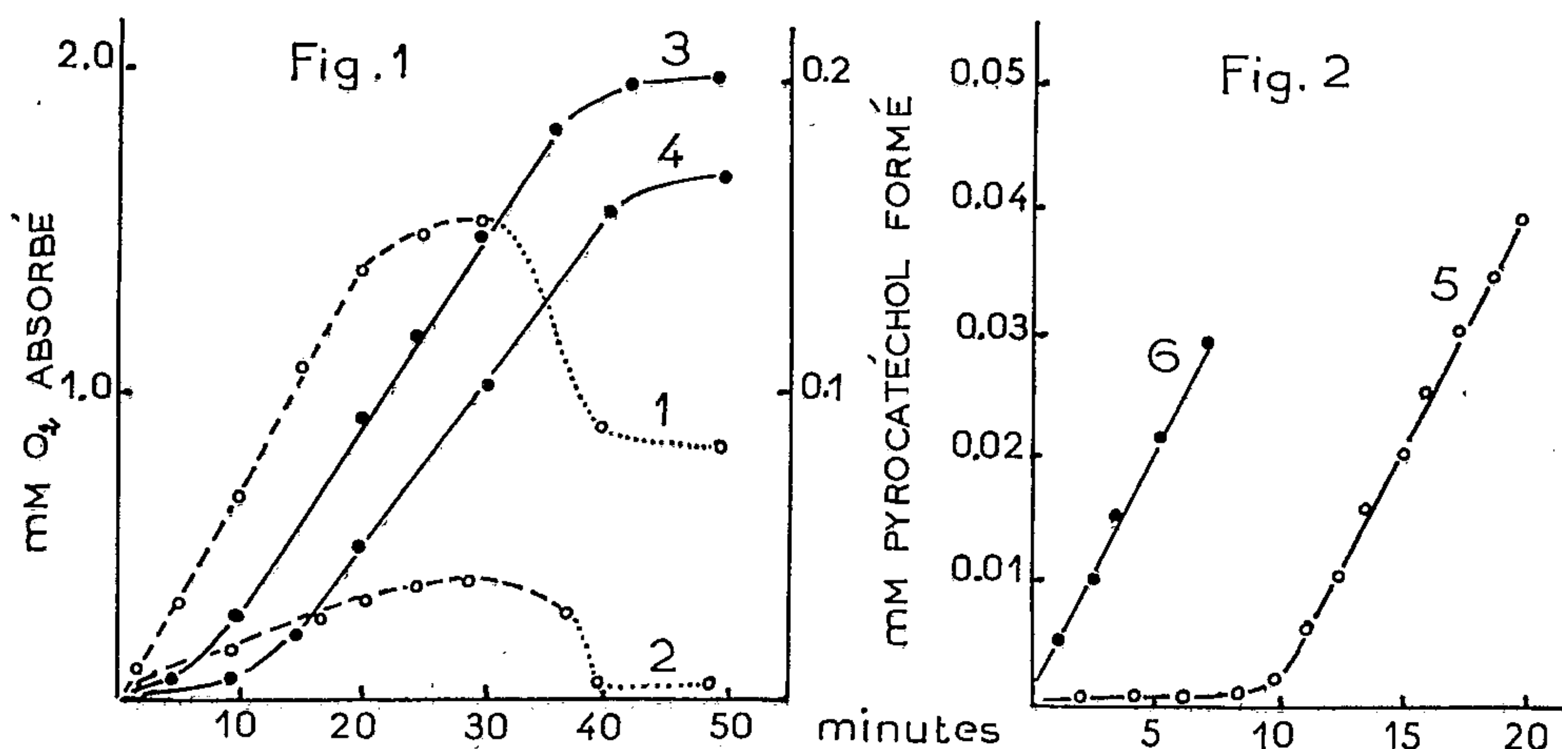


Fig. 1. — Apparition du pyrocatéchol et consommation de O_2 au cours de l'oxydation enzymatique de l'acide ascorbique en présence de monohydroxybenzène. Conditions expérimentales : tampon phosphate (pH 5,7), 6,6.10^{-2} M; EDTA, 3,3.10^{-6} M; acide ascorbique, 3,3.10^{-3} M et les quantités indiquées de monohydroxybenzène et de tyrosinase.

Courbes 1 et 3 : Monohydroxybenzène, 10^{-3} M; tyrosinase, 0,083 ml/ml (*).

Courbes 2 et 4 : Monohydroxybenzène, 10^{-4} M; tyrosinase, 0,16 ml/ml.

Les courbes en trait plein donnent la quantité de O_2 absorbée, mesurée par la méthode de Warburg; les courbes en pointillé donnent la quantité de pyrocatéchol apparue. t = 30°C.

(*) Préparée suivant une technique antérieurement décrite ([5]). L'activité de 1 ml de solution enzymatique correspond à une absorption d'oxygène de 9 600 μl/h pour l'homocatéchol et de 6 240 μl/h pour le paracrésol, à pH 5,7 et à 30°C.

Fig. 2. — Apparition du pyrocatéchol au cours de l'oxydation enzymatique de l'acide ascorbique en présence de monohydroxybenzène. Conditions expérimentales (voir *fig.* 1).

Courbe 5 : Monohydroxybenzène, 10^{-3} M; tyrosinase, 0,033 ml/ml,
Courbe 6 : Comme 5 plus pyrocatéchol, 3.10^{-6} M.
L'oxydation est réalisée en fioles d'Erlenmeyer
contenant 90 ml de mélange réactionnel constamment agité. t = 20°C.

TABLEAU I.

Détermination du rapport pyrocatéchol/monohydroxybenzène au cours de l'oxydation de l'acide ascorbique par la tyrosinase.

Rapport initial.	Pyrocatéchol dosé (10^{-4} M).	Pyrocatéchol formé (10^{-4} M).	Rapport atteint.
0	1,454	1,454	0,17
0,017	1,424	1,257	0,17
0,033	1,545	1,212	0,18
0,067	1,696	1,030	0,19
0,100	1,848	0,848	0,20

Conditions expérimentales (*fig* 1); tyrosinase : 0,083 ml/ml; monohydroxybenzène : 10^{-3} M; pyrocatéchol : de 0 à 10^{-4} M. Le pyrocatéchol est dosé quand 55 ± 5 % de l'acide ascorbique sont oxydés; la vitesse d'absorption d'oxygène est alors constante et l'hydroxylation est pratiquement arrêtée.

Ceci suggère que l'*hydroxylation est inhibée par la compétition entre le pyrocatéchol et le monohydroxybenzène vis-à-vis des sites hydroxylants de l'enzyme.*

Ces derniers résultats sont en accord avec Kendal en ce qui concerne l'hydroxylation partielle du phénol, mais les interprétations en sont différentes. Par contre, sur le point particulier de la vitesse initiale de l'hydroxylation, nos résultats montrent que, lorsque la concentration de l'enzyme est faible il existe une période de latence importante qui n'apparaît pas quand la concentration de l'enzyme est élevée, comme c'était le cas dans les recherches de Kendal. Le pyrocatéchol formé au début de l'hydroxylation doit donc jouer un rôle catalytique dans l'hydroxylation du monohydroxybenzène, ce qui est confirmé par l'effet d'une addition initiale de pyrocatéchol. Cette conclusion s'oppose à celle qui paraît exclure toute « action spécifique » du diphénol dans l'hydroxylation du monophénol en présence d'acide ascorbique [2].

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) J. LAVOLLAY, G. LEGRAND, G. LEHONGRE et J. NEUMANN, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 44, 1962, p. 379.
(2) *Biochem. J.*, 44, 1949, p. 442.
(3) *Chemiker Ztg*, 56, 1932, p. 991.
(4) Publication à paraître au *Bull. Soc. Chim. biol.*
(5) J. NEUMANN, G. LEGRAND, G. LEHONGRE et J. LAVOLLAY, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3091.

(*Laboratoire de Chimie agricole et biologique du Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris.*)

ENZYMOLOGIE. — *Les estérases carboxyliques de l'urokinase. Étude immunochimique de leurs relations avec les estérases rénales et urinaires.* Note (*) de Mlle **Christiane de Vaux Saint-Cyr** et M. **Günther Hermann**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons démontré l'identité immunologique des estérases carboxyliques de l'urokinase et de celles contenues dans l'urine humaine et dans le tissu rénal. la γ-estérase urinaire catalyse la transformation du plasminogène en plasmine.

Sobol ([1]) a appelé urokinase l'ensemble des substances présentes dans l'urine humaine et dans celles de mammifères et responsables de l'activation du plasminogène en plasmine. Le mécanisme de cette transformation a été étudié par différents auteurs [([2]), ([3])]. Ploug et Kjelgaard ([4]) ont obtenu, par adsorption sur gel de silice de l'urine normale, une préparation d'urokinase très active mais hétérogène à l'électrophorèse libre.

Nous avons étudié une préparation d'urokinase obligeamment fournie par la Croix-Rouge hollandaise. En électrophorèse simple cette préparation présente, après coloration des protéines par le noir amide, une tache sans limite précise (*fig.* 1, 1) qui s'étend depuis la zone de mobilité des γ-globulines jusqu'à celle de l'albumine avec un maximum d'intensité dans les α_2-globulines. L'hydrolyse de l'acétate de β-naphtyle ([5]) révèle deux zones d'activité estérasique, l'une avec la mobilité des γ-globulines et l'autre, avec celle de l'albumine (*fig.* 1, 2). Les mobilités de ces deux estérases sont les mêmes que celles des γ-estérases et des α-estérases urinaires et rénales ([6]) que nous avons décrites récemment. La présence d'une enzyme protéolytique, probablement la plasmine, a été mise en évidence dans la zone des β_1-globulines avec la technique d'Uriel pour les enzymes protéolytiques ([7]).

Cette même préparation d'urokinase, analysée en immunoélectrophorèse, par un immunsérum antisérum humain normal, montre quatre à cinq lignes de précipitation provenant de protéines urinaires d'origine sérique (γ-globulines, 2 α_2-globulines, albumine), mais aucune ne possède d'activité estérasique. Par contre, on voit deux traits de précipitation hydrolysant l'acétate de β-naphtyle lorsque l'urokinase est révélée par un antisérum antiprotéines urinaires (Laup) qui contient des anticorps contre ces deux estérases (*fig.* 1, 3). L'immunsérum n° 299 anti-γ-globulines urinaires ne contient que des anticorps contre la γ-estérase urinaire et il la révèle dans la préparation d'urokinase.

On a pu démontrer l'identité immunochimique de la γ-estérase de l'urokinase et des γ-estérases urinaires et rénales par la technique d'Ouchterlony ([8]). Le schéma (*fig.* 2) montre la présence d'un trait de précipitation continu hydrolysant l'acétate de β-naphtyle, avec l'immunsérum n° 299. Avec l'immunsérum Laup, on voit le même trait de précipitation des γ-estérases et, près des réservoirs des antigènes, de faibles lignes de préci-

pitation dues aux α-estérases, qui ne se rejoignent pas à cause de la faible concentration de l'antigène. La spécificité de la réaction antigène-anticorps permet de conclure à leur identité avec une certitude suffisante.

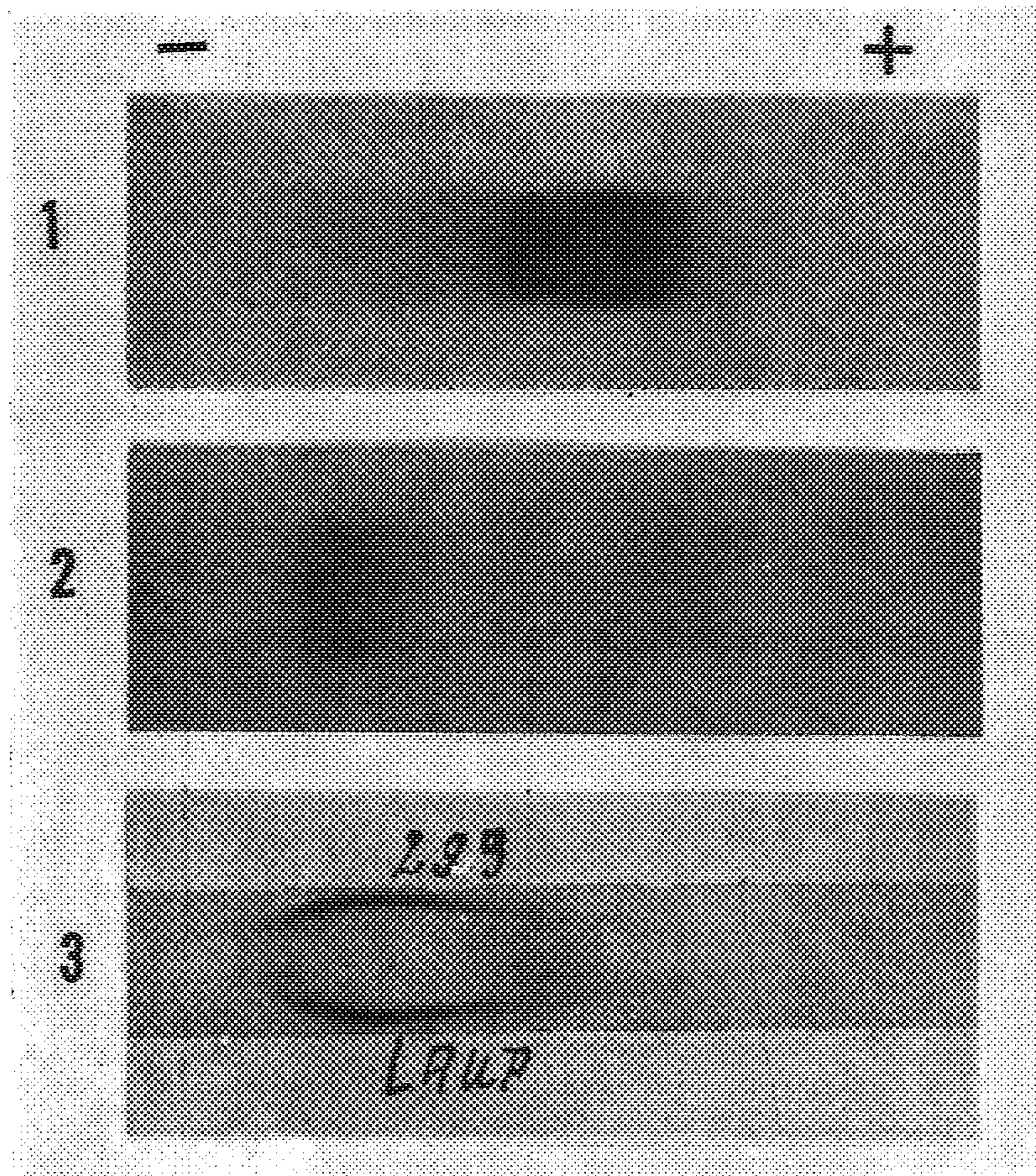


Fig. 1. — Préparation d'urokinase.

1. Coloration des protéines par le noir amide après électrophorèse simple.
2. Hydrolyse de l'acétate de β-naphtyle.
3. Immunoélectrophorèse révélée avec les immunsérums n° 299 et Laup, hydrolyse de l'acétate de β-naphtyle.



Fig. 2. — Double diffusion en gélose, hydrolyse de l'acétate de β-naphtyle.
BR, extrait des protéines du tissu rénal; UK, urokinase; UHN, urine humaine normale.

Lorsqu'on ajoute de la γ-estérase urinaire, qui contient seulement des γ-globulines dégradées au plasminogène, on obtient sa transformation en plasmine; celle-ci hydrolyse la caséine dans les conditions habituelles (9). Il semble donc très probable que des estérases carboxyliques jouent un rôle essentiel dans l'activation du plasminogène en plasmine (10).

Nachlas et Seligman (11) ont employé l'acétate de β-naphtyle comme substrat des estérases carboxyliques non spécifiques du tissu rénal, chez le Rat et le Chien. L'étude histologique a montré que les tubes contournés possèdent une forte activité estérasique chez ces deux animaux; les glomérules et les parties médulaires, une faible activité chez le Rat.

Nous pensons qu'il existe une relation étroite entre les estérases localisées par Nachlas et Seligman et celles qu'on retrouve dans l'urokinase, le tissu rénal et l'urine humaine et qui sont immunologiquement identiques entre elles.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) G. W. SOBOL, S. R. MOHLER, N. W. JONES, A. B. C. DOWDY et M. M. GUEST, *Amer. J. Physiol.*, 171, 1952, p. 768.
(2) N. O. KJELGAARD et J. PLOUG, *Biophys. Biochem. Acta*, 24, 1957, p. 283.
(3) N. ALKJAERSIG, A. P. FLETCHER et S. SHERRY, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 86.
(4) J. PLOUG et N. O. KJELGAARD, *Biophys. Biochem. Acta*, 24, 1957, p. 278.
(5) J. URIEL, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 104.
(6) CH. DE VAUX SAINT-CYR, G. HERMANN et N. TALAL, *Rev. Franç. Ét. Clin. Biol.* (sous presse).
(7) J. URIEL, *Nature*, 188, 1960, p. 853.
(8) O. OUCHTERLONY, *Ark. Kemi. Miner. Geol. B.*, 26, 1948, p. 14.
(9) CH. DE VAUX SAINT-CYR, *Thèse*, Paris, 1962.
(10) CH. DE VAUX SAINT-CYR, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3749.
(11) M. M. NACHLAS et A. M. SELIGMAN, *J. Nat. Canc. Inst.*, 9, 1949, p. 415.

(*Laboratoire d'Immunochimie,*
Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer, Villejuif, Seine.)

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité de l'isopropényl-2 méthyl-3 phénol.* Note (*) de M. **Fernand Caujolle**, Mme **Denise Caujolle** et M. **Jean Cros**, présentée par M. René Fabre.

La toxicité de l'isopropényl-2 méthyl-3 phénol est voisine, pour le Rat et la Souris, de celle du carquéjol; son pouvoir pharmacologique caractéristique est de renforcer notablement l'activité des hypnotiques. Cette aptitude renforçatrice des hypnotiques est encore plus accusée avec les dihydrocarquéjols.

M. Y. R. Naves nous a livré des échantillons d'isopropényl-2 méthyl-3 phénol et d'un mélange des dihydrocarquéjols (*o*-isopropényl-2 méthyl-3 cyclohexène-3 ol-5) répondant aux caractéristiques suivantes : n_D^{20} 1,4984; d — 224°,75, dont nous avons étudié la toxicité [(1), (2)].

Les deux substances, dissoutes à 5 ou 10 % dans de l'huile d'olive neutralisée sont administrées à la sonde œsophagienne ou injectées, par voie intrapéritonéale, à des souris Swiss (de 20 à 23 g) et à des rats Whistar (de 190 à 210 g); les animaux ont été observés pendant les 30 jours consécutifs à l'administration. Les résultats sont confrontés dans les tableaux ci-dessous avec ceux obtenus dans les mêmes conditions avec le carquéjol (ensemble homogène d'essais portant sur 740 souris et 435 rats).

Résultats exprimés (g/kg).	Souris.			Rats.		
	Carquéjol.	Isopropényl-2 méthyl-3 phénol.	Dihydrocarquéjols.	Carquéjol.	Isopropényl-2 méthyl-3 phénol.	Dihydrocarquéjols.
		Voie entérale.				
Dose maximale jamais mortelle en 24 h......	0,50	0,80	0,65	0,60	0,90	0,80
DL_{50} en 24 h............	1,87	1,21	1,32	2,28	1,52	1,61
Dose minimale toujours mortelle en 24 h......	5,00	2,00	2,15	5,00	2,00	2,20
Dose infraléthale.......	0,50	0,80	0,35	0,60	0,90	0,70
Temps de crise (jours)...	2	2	5	3	2	5
Indice d'agressivité.....	1,67	1,18	1,25	1,75	1,46	1,53
		Voie intrapéritonéale.				
Dose maximale jamais mortelle en 24 h......	0,30	0,40	0,60	0,25	0,30	0,75
DL_{50} en 24 h...........	0,46	0,53	0,87	0,41	0,55	0,95
Dose minimale toujours mortelle en 24 h......	0,70	0,60	1,10	0,65	0,80	1,20
Dose infraléthale.......	0,30	0,35	0,60	0,15	0,30	0,50
Temps de crise (jours)...	1,5	5	2,5	2	3	3
Indice d'agressivité......	0,44	0,49	0,84	0,36	0,51	0,90

La toxicité de l'isopropényl-2 méthyl-3 phénol est très voisine de celle du carquéjol et les symptômes de l'intoxication sont à peu près iden-

tiques. Toutefois, le phénol considéré ne détermine aucune agitation précoce, mais provoque aux fortes doses une paralysie partielle du train postérieur : l'animal tombe en decubitus latéral et meurt dans une prostration totale. Les effets hypothermisants sont moins intenses que ceux déterminés par le carquéjol.

La saturation partielle du carquéjol, et sans doute aussi le remaniement moléculaire qui l'accompagne, entraînent une réduction de la toxicité. Le mélange des dihydrocarquéjols étudié est deux fois moins toxique que le carquéjol et ses effets hypothermisants sont très réduits.

L'isopropényl-2 méthyl-3 phénol et, plus particulièrement, le mélange des dihydrocarquéjols utilisé possèdent un pouvoir narcotique nettement supérieur à celui du carquéjol; pour la Souris, par voie intrapéritonéale, des doses de 0,300 à 0,450 g par kilogramme de dihydrocarquéjols entraînent des narcoses profondes, avec résolution musculaire complète, de 30 à 105 mn.

L'isopropényl-2 méthyl-3 phénol, à doses inférieures à l'infraléthale, renforce considérablement l'activité hypnotique de l'éther, de la paraldéhyde et de l'hexobarbital sodique; il rend efficace l'hexobarbital sodique au-dessous de son seuil liminaire d'activité et peut, après le réveil, réinduire le sommeil provoqué par cet hypnotique. Des observations de même nature, mais encore plus marquées, peuvent être réalisées avec le mélange des dihydrocarquéjols utilisé, dont la toxicité réduite facilite l'utilisation.

Sur la souche de souris utilisée, la durée de la narcose obtenue par injection intraveineuse de 0,050 g d'hexobarbital sodique était de 6 mn; par appoint intrapéritonéal de 0,250 g des agents synergiques étudiés, cette durée se trouve multipliée par des coefficients de 10 pour le carquéjol, de 16 pour le phénocarquéjol, de 24 pour le dihydrocarquéjol, l'acétate de carquéjyle utilisé dans les mêmes conditions se dévoile très peu actif. Dans les mêmes conditions expérimentales, la dose de 0,020 g d'hexobarbital sodique, impuissante à induire le sommeil, employée seule, provoque des narcoses de 20, 35 et 74 mn avec respectivement le carquéjol, l'isopropényl-2 méthyl-3 phénol et le mélange des dihydrocarquéjols. Ce dernier effecteur réinduit le sommeil après narcose à dose liminaire d'hexobarbital sodique, de façon particulièrement prolongée.

Pour la Souris, le pouvoir analgésique central de l'isopropényl-2 méthyl-3 phénol est nul à l'égard du test mécanique de Eddy-Haffner; il est appréciable à l'égard du test thermique de Woolfe et Mac Donald, à dose minimale de 0,15 g/kg. L'épreuve électrique de Ruckstuhl, modifiée par Cheymol et coll., sur la pulpe dentaire de Lapin, fait apparaître un pouvoir analgésique très net, mais inférieur à celui de la morphine et du carquéjol. Le pouvoir analgésique central de la codéine est notablement renforcé par l'isopropényl-2 méthyl-3 phénol; ce renforcement demeure, quel que soit le test, inférieur de 20 à 40 % à celui que le carquéjol permet d'obtenir dans les mêmes conditions. Le dihydrocarquéjol, dépourvu de pouvoir

analgésique propre, ne renforce pas sensiblement l'activité des analgésiques centraux éprouvés ([3]).

Ces essais appellent plusieurs remarques, en particulier :

1° l'influence de l'insaturation des noyaux sur la toxicité générale paraît restreinte en série orthomenthanique;

2° tandis que le carquéjol est remarquable par son aptitude à accroître l'activité des analgésiques centraux, le propényl-2 méthyl-3 phénol se distingue comme renforçateur énergique des hypnotiques.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

([1]) Y. R. NAVES, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 562 et *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 1871.

([2]) F. CAUJOLLE et D. MEYNIER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 585.

([3]) F. CAUJOLLE, D. MEYNIER et PHAM-HUU-CHANH, *Ann. Pharm. fr.*, 18, 1960, p. 715; F. CAUJOLLE, D. MEYNIER et J. GROS, *Thérapie*, 15, 1960, p. 931.

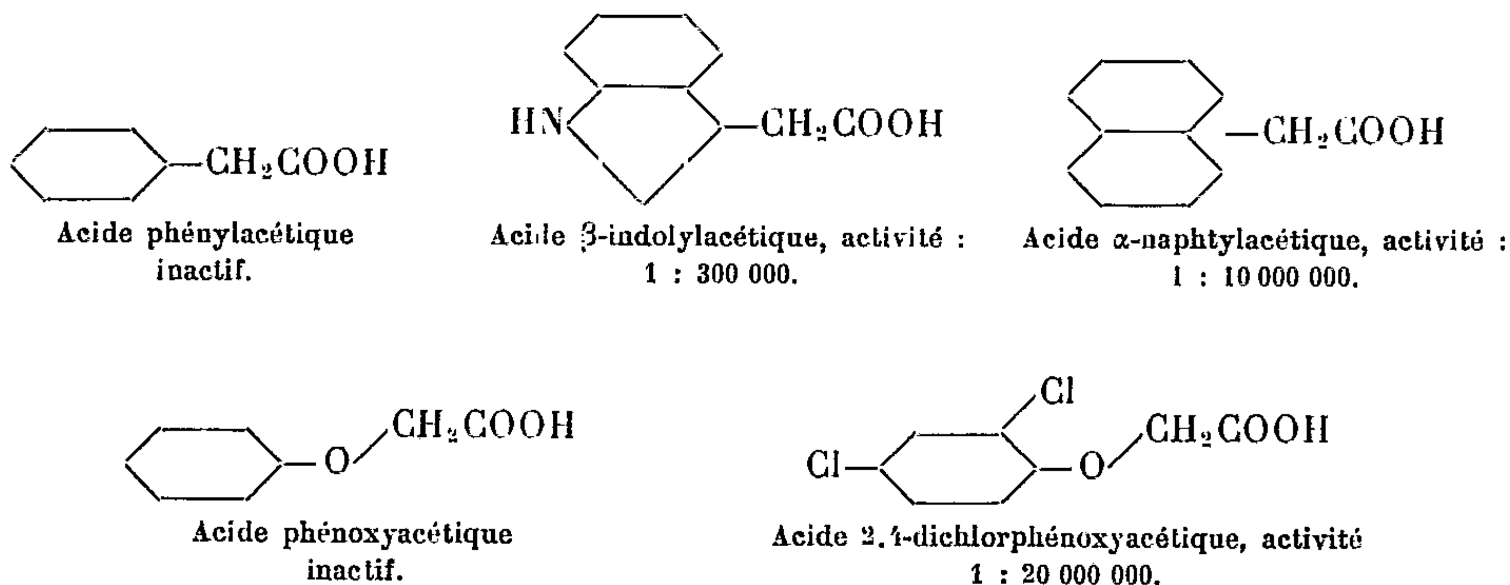
(*Centre de Recherches sur les toxicités de Toulouse, C. N. R. S.*)

CHIMIOTHÉRAPIE. — *Sur les régulateurs de croissance des êtres vivants.* Note de M. **A. Isaaki Pastac**, présentée par M. Roger Heim.

Une certaine analogie existe entre les régulateurs de la croissance des tissus végétaux et de celle des animaux : l'analape (*acide phtalique* + α-naphtylamine) arrête le développement des jeunes plantes; la talidomide (*acide phtalique* + imide de l'acide glutamique) celle de certains tissus des embryons humains. On conçoit que la substitution des acides bibasiques et des amines par d'autres termes des mêmes séries pourraient peut-être permettre de freiner le développement des tissus indésirables, même chez les animaux adultes.

F. Kögl avait isolé de l'urine humaine deux substances (auxines) qui provoquaient l'élongation des cellules végétales et avait admis que ces deux corps sont identiques à ceux qui régularisent la croissance des plantes (1); il était trop hasardeux en cette époque de supposer que les auxines pourraient régulariser également la croissance des cellules animales.

Actuellement, une généralisation s'impose : certains régulateurs de croissance des plantes présentent une évidente analogie chimique avec les substances qui peuvent modifier la croissance des tissus animaux. En effet, la présence de l'hétéroauxine (acide β-indolylacétique) dans les tissus des végétaux entraîna la préparation des produits analogues par l'action de l'acide monochloracétique, soit sur des hydrocarbures aromatiques (2), soit sur des phénols (3) :



Acide phénylacétique inactif.

Acide β-indolylacétique, activité : 1 : 300 000.

Acide α-naphtylacétique, activité : 1 : 10 000 000.

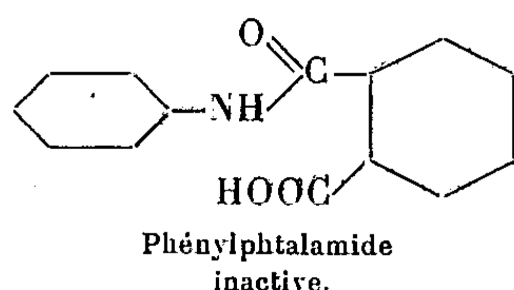
Acide phénoxyacétique inactif.

Acide 2.4-dichlorphénoxyacétique, activité 1 : 20 000 000.

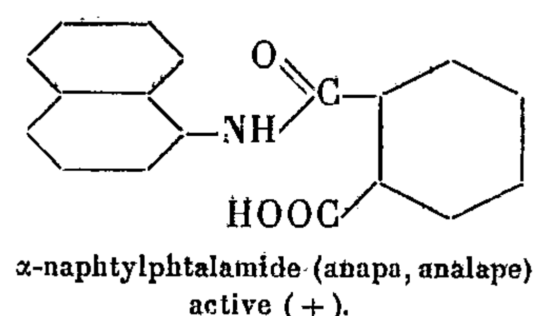
On peut admettre que l'action des acides R-acétiques doit être attribuée au radical actif qui est le —CH_2 COOH et qu'elle dépend du R qui est le porteur du groupe actif (et qui correspond à l'haptophore de P. Ehrlich).

Le second groupe des phytorégulateurs est formé par des acides bibasiques, ou, plus exactement, par leurs amides et imides substituées : acides phtalique, succinique, maléique (4), l'acide dithiooxalique. Leur action se manifeste dans le ralentissement ou l'arrêt de l'élongation des tiges;

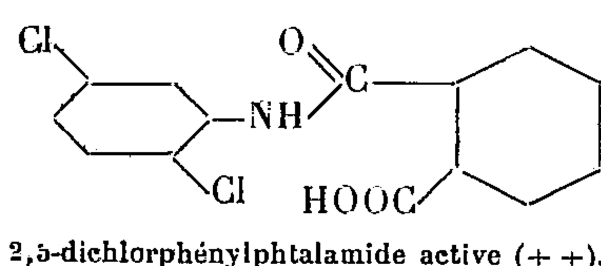
chez les haricots à rames, on observe la formation de tiges latérales, courtes et quelque peu fragiles.



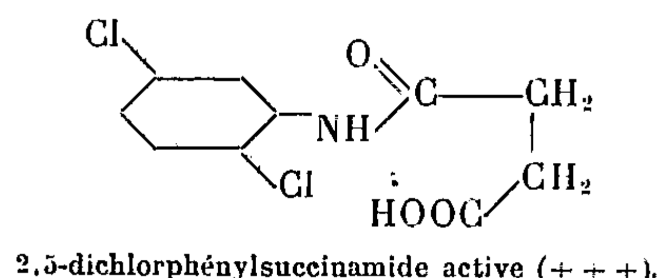
Phénylphtalamide inactive.



α-naphtylphtalamide (anapa, analape) active (+).



2,5-dichlorphénylphtalamide active (+ +).



2,5-dichlorphénylsuccinamide active (+ + +).

Il est évident que l'activité des régulateurs de cette seconde série dépend également du groupe porteur lié à l'azote.

La 2.5-dichlorphénylphtalamide et la 2.5-dichlorphénylsuccinamide sont les plus actives parmi les produits étudiés.

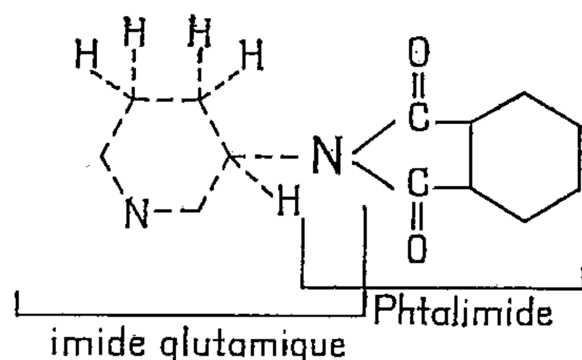
Le troisième groupe des phytorégulateurs est formé par les gibberellines et les auxines.

Cette classification conduit à quelques intéressantes conclusions [5]:

1° L'activité de chaque type de régulateur se trouve orientée dans une direction bien déterminée et la croissance normale dépend de la présence simultanée de plusieurs régulateurs.

2° Les régulateurs d'un groupe peuvent freiner l'activité d'un autre groupe, par exemple les dérivés du groupe de la phtalamide tout en arrêtant l'élongation des plantes provoquent le développement des bourgeons latéraux.

Ces considérations nous reconduisent à l'examen théorique du premier régulateur de croissance des tissus des animaux : ce produit a fait son apparition d'une manière tragique sous forme de la *talidomide*.



La talidomide constitue le produit de condensation de l'imide de l'acide phtalique et de l'imide de l'acide glutamique; les R-phtalamides rentrent dans le second groupe des phytorégulateurs de croissance, ceux qui empêchent la montaison des plantes.

L'acide glutamique et la glutamine sont les deux principaux amino-acides qui entrent dans la composition des cellules nerveuses des animaux [6];

or ces deux substances sont absorbées avec la plus grande facilité et par l'organisme en général et par les cellules nerveuses en particulier; il ne sera pas facile de trouver un haptophore plus actif à ce propos que celui qui entre dans la composition de la talidomide.

L'analogie entre le groupe II des phytorégulateurs de croissance (et plus particulièrement l'analape) et la talidomide se trouve résumée dans le tableau suivant :

	Régulateurs de croissance.	
	chez les plantes.	chez les animaux.
Nom du produit......	Analape	Talidomide
Toxophore..........	Acide phtalique (amide, imide)	*Le même* (imide)
Haptophore..........	α-naphtylamine	Acide glutamique (imide)
Action..............	Sélective	*La même*
Effet principal........	Sur des fruits de 10 jours	Sur des embryons de 40 jours
	Composants analogues.	
Toxophores..........	Acides bibasiques et leurs dérivés	Acide téréphtalique (7) et probablement tous les acides bibasiques
Haptophores.........	Amines grasses ou aromatiques	*Même remarque*
Généralité...........	L'halogène augmente l'activité	*Même remarque* (8)

L'absence des groupes ionogènes chez la talidomide a particulièrement favorisé l'absorption du médicament par l'organisme, car elle avait augmenté sa lyposolubilité.

En remplaçant l'acide phtalique et l'imide glutamique par d'autres produits du même type, on pourrait probablement arrêter le développement des tissus des animaux de la même manière qu'on arrête celui des plantes : de ce fait, il ne paraît pas déraisonnable de prévoir la possibilité de freiner la croissance de formations malignes sans recourir à l'intervention chirurgicale.

(1) F. Kögl et H. Erxleben, *Z. Physiol. Chem.*, 227, 1934, p. 51.
(2) Brevet français n° 688.964 [*L'acide α-naphtylacétique provoque la chute des fruits* (*Ohio Research*, mai 1962, p. 42)].
(3) Fritzsche, *J. pr.*, 2, n° 20, 1879, p. 269.
(4) Brevet français n° 1.017.231 (*L'α-naphtylphtalamide arrête la croissance des fruits.*
(5) I. Pastac, *Rev. de Mycol.*, 24, 1959, p. 139.
(6) V. Klingmüller, *Biochimie der Glutaminsaüre*, Berlin, 1955.
(7) *Cancer Chemoth. Reports*, XIX, 1962, 1 sq. Phthalanilides.
(8) *C. C. R.*, 9, 1960, p. 140. Activité comparative : améthoptérine (A. P.), 100; 3-chloro-A. P., 130 et 3.6-dichloro-A. P., 400.

MICROBIOLOGIE. — *Isolement d'un bactériophage actif sur un* Sphærophorus. Note (*) de M. **Maurice Huet**, présentée par M. Pierre Lépine.

La possibilité d'obtenir grâce à une technique spéciale des bactéries anaérobies poussant en couches minces et homogènes offre des possibilités considérables d'examen de ces bactéries pour l'étude de différents facteurs immédiatement observables. Dans le cas des *Sphærophorus* elle rend possible la détermination directe de l'espèce.

Depuis que nous utilisons la méthode de culture en surface des bactéries anaérobies en boîtes de Pétri, qui a été introduite en France par Mossel ([1]) et Beerens ([2]), nous avons souvent pensé à son application éventuelle à l'étude des bactériophages des anaérobies. Cette méthode permet en effet d'obtenir facilement une culture anaérobie homogène en couche mince qui convient parfaitement à l'isolement et au titrage des bactériophages selon la technique de double couche de gélose de Gratia-Delbruck [Adams ([3])].

L'occasion de faire des essais dans ce sens s'est offerte au cours de recherches sur la flore anaérobie de l'intestin des mammifères. Nous avions isolé d'excréments de chat une souche de *Sphærophorus varius* donnant des cultures rapides et abondantes, ce qui nous a incité à tenter l'isolement d'un bactériophage correspondant. Pour cela, le même échantillon d'excrément de chat (que nous avions conservé) a été dilué puis centrifugé et le surnageant traité par le chloroforme pour détruire les bactéries qui n'auraient pas été éliminées par la centrifugation. A partir de ce surnageant chloroformé, nous avons fait trois passages à l'aveugle sur des cultures très jeunes de cette souche de *Sphærophorus varius*. Une goutte du troisième surnageant a été déposée sur la surface d'une boîte de gélose nutritive que nous avons recouverte après séchage d'une deuxième couche mince de milieu gélosé largement ensemencé avec la souche de *S. varius*. Puis la boîte est préparée pour l'anaérobiose selon la technique préconisée par Mossel ([1]).

Après 24 h d'étuve, nous avons observé une culture continue en couche mince et une très belle plage de lyse là où la goutte avait été déposée, ce qui indiquait la présence d'un bactériophage actif sur cette souche de *S. varius*.

Nous avons repris ce bactériophage à partir de cette plage et nous l'avons purifié par passages successifs par des plages élémentaires parfaitement isolées en vue d'une étude plus complète :

1. En milieu liquide, il provoque une lyse mesurable au photomètre et qui se voit très nettement à l'œil. Une culture secondaire apparaît après plusieurs heures, mais elle se développe mal si le bactériophage a été introduit au début de la phase exponentielle de croissance.

2. Sur milieu solide, nous observons des plages de lyse complète sans apparition de colonies bactériennes secondaires. Les plages élémentaires ont environ 1 mm de diamètre. Certaines atteignent 1,5 mm, mais beaucoup sont punctiformes et l'on observe également toutes les tailles intermédiaires. Cet aspect hétérogène dans la dimension des plages s'est maintenu malgré plusieurs séries de purification à partir de plages élémentaires bien isolées.

3. Nous avons enrichi ce bactériophage par passages répétés en milieu liquide et en choisissant le moment d'introduction dans la culture. Nous avons obtenu ainsi des suspensions titrant jusqu'à 10^{10} corpuscules/ml. La solution stock que nous conservons a été filtrée sur bougie (ce qui abaisse considérablement le titre) et elle contient environ 5.10^8 corpuscules/ml.

4. L'action de ce bactériophage sur d'autres souches de *S. varius* et sur d'autres espèces de *Sphærophorus* est en cours d'étude.

La recherche et l'étude des bactériophages des bactéries anaérobies était, jusqu'à présent, rendue difficile par les complications inhérentes à la réalisation des conditions d'anaérobiose (milieux liquides, cultures en profondeur). La possibilité d'obtenir facilement une couche mince et homogène de culture anaérobie ouvre un champ d'investigation considérable dans le domaine des bactériophages des bactéries anaérobies. Celui que nous avons isolé par cette méthode présente donc un intérêt théorique certain. Il est possible également qu'il se révèle utile pour l'identification des différentes espèces de *Sphærophorus* dont la détermination précise est souvent difficile.

(*) Séance du 5 décembre 1962.

(1) D. A. A. Mossel, G. W. M. von Goldstein-Brouwers et A. S. de Bruin, *J. Path. Bact.*, 78, 1959, p. 290.

(2) H. Beerens et M. M. Castel, *Ann. Inst. Pasteur Lille*, 59, n° 10, 1958, p. 183.

(3) M. H. Adams, *Bactériophages*, Interscience Publ., New York, 1959.

(*Institut Pasteur, Tunis.*)

IMMUNOCHIMIE. — *Étude immunochimique d'une glycoprotéine de la cornée, la kératoglycosaminoglycane-I.* Note (*) de Mmes **Barbara Robert**, **Janine Parlebas** et M. **Ladislas Robert**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous donnons une description préliminaire des propriétés antigéniques de la kératoglycosaminoglycane-I (KGAG-I), glycoprotéine liée au collagène de la cornée. Des anticorps précipitants ont été obtenus par injection de la glycoprotéine purifiée, du collagène soluble-KGAG-I et du stroma insoluble de la cornée, à des lapins et des poules. L'étude de la réaction des antisérums avec les glycoprotéines de Cheval, de Bœuf et de Lapin a été effectuée à l'aide des méthodes de diffusion en milieu gélifié et par hémagglutination passive. Cette étude nous a permis de mettre en évidence des réactions croisées entre les glycoprotéines de ces trois espèces.

Nous avons signalé récemment avec Dische la présence dans la cornée d'une glycoprotéine en association étroite avec le collagène du stroma [(1), (2)].

Seuls des traitements relativement énergiques (hydrolyse partielle) ont permis la séparation du collagène de cette glycoprotéine. L'antigénicité des protéines fibreuses de la trame conjonctive est encore mal connue. Il était donc intéressant d'étudier, sous cet angle, le complexe collagène-glycoprotéine que nous avons isolé.

Préparation. — Les cornées débarrassées de l'endothélium et de l'épithélium, sont broyées dans un « tour-mix », à froid et extraites avec une solution de $CaCl_2$ à 10 % tamponnée à pH 8,0 avec du « tris » 0,05 M et de l'acide citrique 0,01 M, fraîchement préparée. Après six ou sept extractions de 24 h à + 4°C, le stroma insoluble (S) est lavé à l'eau distillée et soumis à une extraction-hydrolyse avec de l'acide trichloracétique 0,15 M à 90°C pendant 5, 25 et 30 mn, en changeant chaque fois la solution acide. Par ce traitement on solubilise le collagène insoluble sous forme de gélatine légèrement dégradée. Le résidu insoluble contient la glycoprotéine ainsi que des pigments. La glycoprotéine peut être solubilisée dans l'urée 8 M et séparée du résidu insoluble par centrifugation à 20 000 t/mn pendant 30 mn à froid. Après dialyse on obtient une solution limpide contenant la glycoprotéine. C'est cette préparation que nous désignons par la dénomination kératoglycosaminoglycane-I, (KGAG-I). En dialysant contre l'eau distillée l'extrait calcique on obtient un précipité abondant, contenant le collagène soluble de la cornée. Cette forme du collagène est aussi étroitement liée à une glycoprotéine, qui pour la solubilité, composition et comportement immunochimique semble être identique à la KGAG-I isolée du stroma insoluble (3). Nous avons désigné le complexe collagène soluble-KGAG-I par les lettres CSC (4).

Des poules et des lapins ont été immunisés avec des préparations de KGAG-I purifiée de la cornée de Cheval, de Veau et de Lapin, soit sous forme d'émulsion avec de l'adjuvant de Freund complet soit sous

forme de précipité avec l'alun d'ammonium. D'autres animaux ont été injectés avec des homogénats de stroma insoluble soit encore avec des homogénats de CSC avec l'adjuvant complet de Freund.

Résultats. — Les antisérums obtenus avec ces trois préparations (KGAG-I, CSC et S) ont réagi (« ring test ») avec la KGAG-I de l'espèce correspondant à l'antigène injecté.

Par la méthode d'Ouchterlony, une seule ligne a été obtenue avec les différentes préparations de KGAG-I et leurs antisérums correspondants (*fig.* 1). Des réactions croisées ont été observées entre les glycoprotéines des trois espèces étudiées. L'importance de ces réactions varie selon l'espèce comme on peut le voir sur le tableau I.

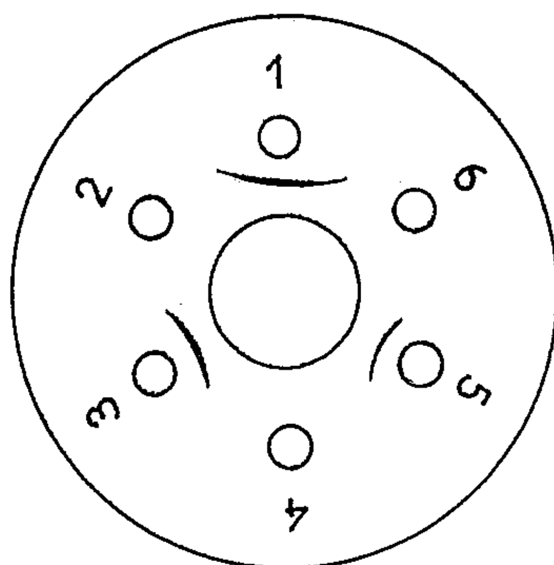


Fig. 1. — Plaque selon Ouchterlony montrant les lignes de précipitations obtenues avec au milieu, un immunsérum de Poule anti-KGAG-I de Cheval (n° 37) et en 1, KGAG-I de Cheval, 1 mg/ml; 2, KGAG-I de Bœuf, 1 mg/ml; 3, KGAG-I de Cheval, 0,5 mg/ml; 4, gélatine purifiée de la cornée de Cheval, 1 mg/ml; 5, KGAG-I de Lapin, 1 mg/ml et 6, KGAG-I de Lapin, 0,5 mg/ml.

Une seule ligne est visible en 1, 3, 5.

TABLEAU I.

Taux d'hémagglutination passive des hématies traitées par les différentes préparations de la cornée, en présence d'immunsérum de Poule et de Lapin.

Les nombres indiquent la valeur réciproque de la dilution la plus forte de l'immunsérum donnant encore une hémagglutination nette.

			Taux d'hémagglutination avec les globules rouges traitées par				
N° du sérum.	Antigène injecté.	Animal immunisé.	KGAG-I (Bœuf).	KGAG-I (Veau).	KGAG-I (Cheval).	KGAG-I (Lapin).	Gélatine (Veau).
38.....	CSC-Lapin	Poule	512	1 280	256	512	64
39.....	»	»	512	128	60	128	-
4.....	Stroma-Lapin	Lapin	0	<30	<30	<30	-
6.....	CSC-Veau	»	-	10 240 (5 120) (*)	60	<30	-
8.....	Stroma-Veau	»	-	1 024	<30	<30	32
23.....	CSC-Cheval	»	512	-	1 024	32	-
20.....	KGAG-I-cheval	»	256	-	256	<30	-
21.....	»	»	256	-	256	8	-

(*) Après adsorption de l'immunsérum sur la KGAG-I de Lapin, le taux d'agglutination est descendu à 5 120 (d'une dilution).

Sur le tableau nous avons indiqué les dilutions des immunsérums donnant encore une hémagglutination nette avec les hématies traitées avec les différentes glycoprotéines suivant la méthode d'hémagglutination passive, décrite par Halpern et coll. (5).

Les antisérums de Poules obtenus par immunisation avec des préparations de la cornée de Lapin, réagissent avec les glycoprotéines des trois espèces (Bœuf, Cheval, Lapin) mais réagissent très peu avec la gélatine de la cornée de Veau (sérums nos 38 et 39, tableau I).

Les immunsérums obtenus par immunisation des lapins avec des préparations de la cornée de Cheval réagissent (à part la glycoprotéine de Cheval) aussi avec celle du Bœuf, mais pas du tout ou très peu avec celle du Lapin. Ces spécificités relatives ont pu être confirmées par l'adsorbtion des immunsérums sur les glycoprotéines d'une autre espèce (*voir* tableau I, sérum no 6). Les antisérums adsorbés sur leurs glycoprotéines spécifiques ont perdu leur pouvoir d'agglutiner les globules rouges couplés avec ces mêmes glycoprotéines. Des agglutinations faibles mais reproductibles ont été obtenues avec des antisérums antistroma ou anti-CSC de Veau et des globules rouges couplés avec la gélatine purifiée du stroma de la cornée de Veau. Ce taux très faible n'a pu être négativé en adsorbant un immunsérum sur la glycoprotéine purifiée de Veau. Ceci laisse penser que le collagène (gélatine) de la cornée possède éventuellement une faible antigénicité propre, indépendante de celle de la KGAG-I qui l'accompagne. En immunisant des Poules et des Lapins avec des préparations de cette gélatine dans l'adjuvant complet de Freund nous avons obtenu des sérums réagissant d'une façon nette (« ring-test » et hémagglutination passive) avec la gélatine purifiée (6). Le sérum de Lapin non immunisé n'a jamais donné de taux d'agglutination supérieure à 1/4 avec la KGAG-I purifiée de Cheval ni avec la gélatine purifiée de la cornée. Nous pouvons donc conclure que les préparations purifiées de KGAG-I des trois espèces étudiées sont antigéniques pour le Lapin et la Poule.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) Z. Dische et L. Robert, *Fed. Proc.*, 21, 1962, p. 172.

(2) L. Robert et Z. Dische, *Biochem.,Biophys. Res. Com.* (sous presse).

(3) L. Robert et Z. Dische (sous presse).

(4) « crude soluble collagen ».

(5) B. N. Halpern, M. Jacob, R. Binaghi et J. Parlebas, *Rev. franç. d'Allergie*, no 4, 1961, p. 201.

(6) L. Robert, J. Parlebas et B. Robert (sous presse).

(Laboratoire de Biochimie du Centre de Recherches allergiques et immunologiques de l'Institut National d'Hygiène et de l'Association Claude Bernard, 96, rue Didot, Paris, 14e.)

SÉROLOGIE. — *Une interprétation quantitative de la fiche réticulo-endothéliale.* Note (*) de MM. **Georges Sandor** et **Fred Milhaud**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'un de nous a appelé fiche réticulo-endothéliale les courbes de précipitation des protéides sériques en fonction du pH en présence de forces ioniques réduites ([1]). La surface totale de ces courbes évalue la concentration des globulines sériques et le rapport entre la demi-surface qui se trouve du côté alcalin du maximum du standard et la demi-surface qui se trouve du côté acide de ce maximum, évalue le quotient : γ-globulines/α-globulines ([2]). Dans le présent travail nous indiquons une méthode d'interprétation quantitative de la fiche réticulo-endothéliale et nous donnons les limites du domaine non interprétable du point de vue pathologique de ses paramètres essentiels, ainsi évalués quantitativement.

Les courbes ont été tracées dans des conditions publiées ailleurs ([2]), sur le sérum de 37 sujets bien portants, âgés de 18 à 60 ans et répartis à peu près également entre les deux sexes. Les paramètres du standard ont été calculés à partir de ces 37 courbes comme suit : On relève sur les 37 courbes les valeurs des densités optiques (mesure turbidimétrique des concentrations) qui correspondent aux pH suivants : pH alcalin extrême; 7,1, 6,8, 6,5, 6,3, 6, 5,7, 5,3, 5, 4,6, pH acide extrême. Le standard est égal par définition à la courbe tracée intuitivement par les moyennes arithmétiques des 37 densités optiques qui correspondent à chacun des pH considérés. Étant donné que les concentrations protéidiques sont évaluées par turbidimétrie, ce qui ne peut pas constituer une mesure de concentrations, le standard n'a de valeur que par rapport à la modalité technique et l'appareil optique mis en jeu. Voici ses paramètres dans les conditions de notre laboratoire :

	pH					
	Alcalin extrême.	7,1.	6,8.	6,5.	6,3.	6.
Densité optique......	0,011	0,019	0,045	0,088	0,122	0,162

	pH				
	5,7.	5,3.	5.	4,6.	Acide extrême.
Densité optique......	0,176	0,145	0,103	0,039	0,01

Pour interpréter quantitativement les données, nous avons procédé par intégration par pesée. Chacune des 37 courbes des sujets normaux est découpée entre pH 7 et 4,6, puis partagée en deux par une ligne parallèle à l'axe des densités optiques passant par pH 5,65. On obtient ainsi le poids de la surface totale, le poids de la demi-surface « alcaline » et celui

de la demi-surface « acide ». On considère en outre la densité optique maximale de chaque courbe. Après avoir vérifié que, comme il fallait s'y attendre, les moyennes de ces quatre grandeurs pour les 37 courbes des sujets normaux sont bien égales aux quatre grandeurs correspondantes obtenues pour le standard, nous calculons pour les 37 courbes les rapports suivants :

$$R_1 = \frac{\text{densité optique maximale actuelle}}{\text{densité optique maximale du standard}};$$

$$R_2 = \frac{\text{surface totale actuelle}}{\text{surface totale du standard}};$$

$$R_3 = \frac{\dfrac{\text{surface « alcaline » actuelle}}{\text{surface « acide » actuelle}}}{\dfrac{\text{surface « alcaline » du standard}}{\text{surface « acide » du standard}}};$$

$$R_4 = \frac{\left(\dfrac{\text{hauteur}}{\text{surface}}\right)\text{actuel}}{\left(\dfrac{\text{hauteur}}{\text{surface}}\right)\text{du standard}} = \frac{R_1}{R_2}.$$

Les valeurs normales sont égales à l'unité pour les quatre rapports également.

Les limites physiologiques ne se définissent pas aisément lorsqu'il s'agit de la composition des globulines sériques. En effet, cette composition ne semble pas être soumise à une régulation physiologique stricte. Aussi, nous chercherons simplement à établir à partir de nos données qui concernent des sujets bien portants, le domaine non interprétable du point de vue pathologique en traçant les limites des zones riches en cas peu probables.

Rangeons les sujets de 1 à 19 jusqu'au rang moyen dans l'ordre décroissant de chacun des trois rapports : R_1, R_2 et R_3, pour les valeurs élevées de ceux-ci et de 1 à 18 jusqu'au rang moyen, dans l'ordre croissant, pour leur valeurs faibles. Pour l'un quelconque des trois rapports, la probabilité d'un rang aussi éloigné ou plus éloigné que x sera toujours égale à $x/19$, donc $\log p = \log x - 1{,}2788$. En analysant les données selon la méthode de Yule, on trouve qu'une corrélation très étroite existe entre R_1 et R_2, mais R_1, comme R_2 sont indépendants de R_3. Ainsi, la « valeur d'information » devient, pour l'ensemble des trois données concernant chaque sujet :

$$H_i = -\sum \log p_1 = 5{,}1152 - \log(n_{iR_1}, n_{iR_2}, n_{iR_3}, n_{iR_3}),$$

n_1 étant le rang du sujet considéré dans les trois colonnes des données. Nous considérons qu'une « information » possède une valeur élevée, si la probabilité est inférieure à 0,02, donc $H > 1{,}699$; c'est-à-dire que le produit des rangs considérés, ceux de la colonne non corrélée comptés deux fois, est inférieur à 2.606. On considère les sujets par ordre des

valeurs croissantes ou décroissantes du paramètre étudié. On constate que parmi les m premiers, il y en a p, dont le premier et le $m^{\text{ième}}$, qui nous donnent des produits significatifs. Si la zone de ces m sujets était « sans information », une telle éventualité aurait pour probabilité

$$(0,02)^p (0,98)^{m-p} \frac{m!}{p!(m-p)!}.$$

Il est permis de dire que la zone est une « zone d'information » si ce produit est négligeable. Avec ce critère les zones « sans information », c'est-à-dire non interprétables du point de vue pathologique, s'établissent comme suit : 1° R_1 : 0,9 à 1,08; 2° R_2 : 0,89 à 1,11; 3° R_3 : 0,87 à 1,13.

Étant donné que la turbidimétrie ne constitue pas une mesure, ce raisonnement ne s'étend pas à R_4. Indiquons, d'une manière purement provisoire, ses limites simplement à deux unités de l'écart type près : 0,9 à 1,1.

Nous donnons finalement, à titre d'exemple, les moyennes des quatre rapports calculées dans quelques syndromes pathologiques :

	Nombre de cas.	R_1.	R_2.	R_3.	R_4.
Cirrhose du foie	30	1,22	1,18	1,94	1,03
Ictère catarrhal	5	1,64	1,66	1,66	0,99
Ictère mécanique	6	1,55	1,47	0,7	1,06
3 à 7e jour après une intervention chirurgicale	15	1,22	1,2	0,68	1,02
Atteintes graves de l'état général (traumatismes, crise d'urémie, syndrome des grandes séreuses)	24	1,51	1,34	0,66	1,13

Retenons de ce coup d'œil rapide simplement l'importante augmentation de R_3 dans les états où classiquement le taux des γ-globulines augmente et la diminution tout aussi marquée de ce rapport dans les états qui s'accompagnent d'hyper-α-globulinémie. Comme nous le voyons, les moyennes de ce rapport dépassent elles-mêmes très largement la zone « sans information ».

(*) Séance du 18 décembre 1962.

(1) G. SANDOR, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1081.

(2) G. SANDOR, G. LAGRUE et Y. LE BOT, *Semaine des Hôpitaux*, 30, 1954, P. B. 319.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Contribution à l'étiologie et au traitement de la maladie de Whipple.* Note (*) de MM. **Jacques Caroli, André-Romain Prévot, Claude Julien,** Mlle **Madeleine Sébald** et M. **Jacques Étévé** ([1]), présentée par M. Robert Courrier.

Définition. — La maladie décrite par Whipple en 1907 est caractérisée par une hyperplasie des cellules histiocytaires dans le chorion de la muqueuse, sur toute l'étendue de l'intestin grêle. Leur protoplasme est bourré de corpuscules PAS-positifs, signe spécifique de l'affection (Black-Schaffer, 1949). Cette réticulose sous-épithéliale va de pair avec une adénomégalie mésentérique où l'on retrouve les mêmes signes histochimiques. Notons une diffusion des lésions au niveau des ganglions périphériques, de l'estomac, du foie, du cœur, des poumons, du cerveau, etc. (Sieracki, 1959). On admet qu'il s'agit d'une affection mortelle évoluant par poussées et comportant les symptômes principaux suivants : fièvre, arthralgies, douleurs abdominales, amaigrissement, malabsorption. Les hypothèses pathogéniques successives ont été : un blocage mécanique des lymphatiques, un trouble du métabolisme des lipides, l'absorption d'une glycoprotéine anormale, une histiocytose de surcharge, une réticulose maligne, etc.

Nos recherches démontrent que l'affection est aujourd'hui curable par les antibiotiques. Le microscope électronique prouve que la lésion caractéristique est due à une bactérie. La culture a permis d'identifier un *Corynebacterium anaerobium.*

1. *Action curative des antibiotiques.* — Trois d'entre nous ([3]) ont rapporté récemment l'observation d'une maladie de Whipple dont la guérison de tous les symptômes et des lésions spécifiques a été contrôlée après une cure prolongée à l'auréomycine. Deux cas analogues inédits sont actuellement en traitement dans le service de l'un de nous (J. Caroli) avec des résultats comparables. L'effet favorable des antibiotiques se retrouve dans dix autres observations jusqu'ici publiées ([2]). Ces faits suffisent à suggérer une étiologie bactérienne de la maladie de Whipple.

2. *Étude au microscope électronique.* — Deux d'entre nous ([2]), en collaboration avec H. Stralin, ont étudié au microscope électronique la biopsie jéjunale de notre observation n° 2 et ont pu démontrer : 1° la présence, dans la *lamina propria*, d'un feutrage de corps bacillaires de structure homogène; 2° la pénétration de ces bacilles par pinocytose, dans les histiocytes; 3° leur agglutination en agrégats de densité variable; 4° la lyse enfin des bactéries qui engendre les corpuscules PAS-positifs (*fig.* 1).

Les six publications américaines ([3]) consacrées au même sujet ont retrouvé les mêmes images, interprétées d'ailleurs de façon très diverse. Nos documents personnels permettent d'affirmer que les corps bactériens ont la structure particulière des bacilles Gram-positifs. Leur longueur

est d'environ 1,8 μ, leur largeur atteint 0,27 μ et l'épaisseur de leur paroi est de l'ordre de 300-350 Å. La plage nucléaire, comme dans toutes les bactéries, est sans membrane. Il existe, par contre, une vaste vacuole électron-négative, cerclée d'une membrane dense. Ces signes électroniques orientaient à eux seuls les recherches bactériologiques vers le genre *Corynebacterium*.

3. *Isolement du germe et détermination.* — Un ganglion inguinal prélevé stérilement et qui présentait les lésions histiocytaires caractéristiques (observation n° 3) a été ensemencé sur bouillon VF simple et sur bouillon VF additionné, soit d'ascite, soit de sérum. Ces dilutions ont servi à la séparation sur gélose profonde VF. Des colonies sont apparues indifféremment dans les trois milieux 6 à 7 jours après l'ensemencement. Elles appartenaient à trois espèces différentes dont la plus fréquente était un *Corynebacterium*. Étant donné que les travaux de Prévot et coll. [4] ont montré l'affinité du SRE pour ce genre, nous nous sommes attachés à sa détermination. Des colonies bien isolées, nous avons obtenu une lignée pure dont la culture est devenue de plus en plus rapide : il s'agit d'un *Corynebacterium* anaérobie microaérophile à catalase positive, très peu réducteur, à colonies irrégulières rose saumon plus abondantes dans la zone critique de la gélose profonde, non gazogène, non fétide, troublant le bouillon, ne liquéfiant pas la gélatine, coagulant le lait, fermentant glucose, lévulose, maltose, galactose et glycérol, réduisant les nitrates en nitrites, c'est-à-dire répondant à la description de *Corynebacterium anaerobium* (Massini) Prévot, 1938.

L'antibiogramme anaérobie de ce germe a montré qu'il était sensible à : érythromycine, spiramycine, oléandomycine, terramycine, tétracycline, chloramphénicol, pénicilline et méthicilline.

Conclusion. — A la lumière des données de la microscopie électronique et de la bactériologie, la maladie de Whipple nous apparaît comme une réaction histio-réticulaire, principalement entéro-mésentérique, à *Corynebacterium anaerobium* Prévot, curable par les antibiotiques.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) Mlle H. Stralin, Mmes L. Guéritat et de Cadore nous ont apporté leur aide technique.

(2) Cl. Julien, J. Caroli et J. Étévé, *Considérations thérapeutiques et pathogéniques sur la maladie de Whipple. I. La guérison de la maladie de Whipple par les antibiotiques ? A propos d'un cas personnel traité par l'auréomycine* [Communication à la Société Nationale Française de Gastroentérologie, séance du 12 novembre 1962 (sous presse)].

(3) J. Caroli, H. Stralin et Cl. Julien, *Considérations thérapeutiques et pathogéniques sur la maladie de Whipple. II. Maladie de Whipple, maladie microbienne ? L'apport de la microscopie électronique* [Communication à la Société Nationale Française de Gastro-entérologie, séance du 12 novembre 1962 (sous presse)].

(4) A. R. Prévot, *Erg. Mik. Imm. Exp. Ther.*, 33, 1960, p. 1.

(*Unité de Recherches, Hôpital Saint-Antoine, Paris,*
Institut National d'Hygiène,
Centre National de Transfusion Sanguine, Paris
et *Service des Anaérobies, Institut Pasteur, Paris.*)

MM. CAROLI, PRÉVOT, JULIEN, Mlle SÉBALD et M. ÉTÉVÉ.

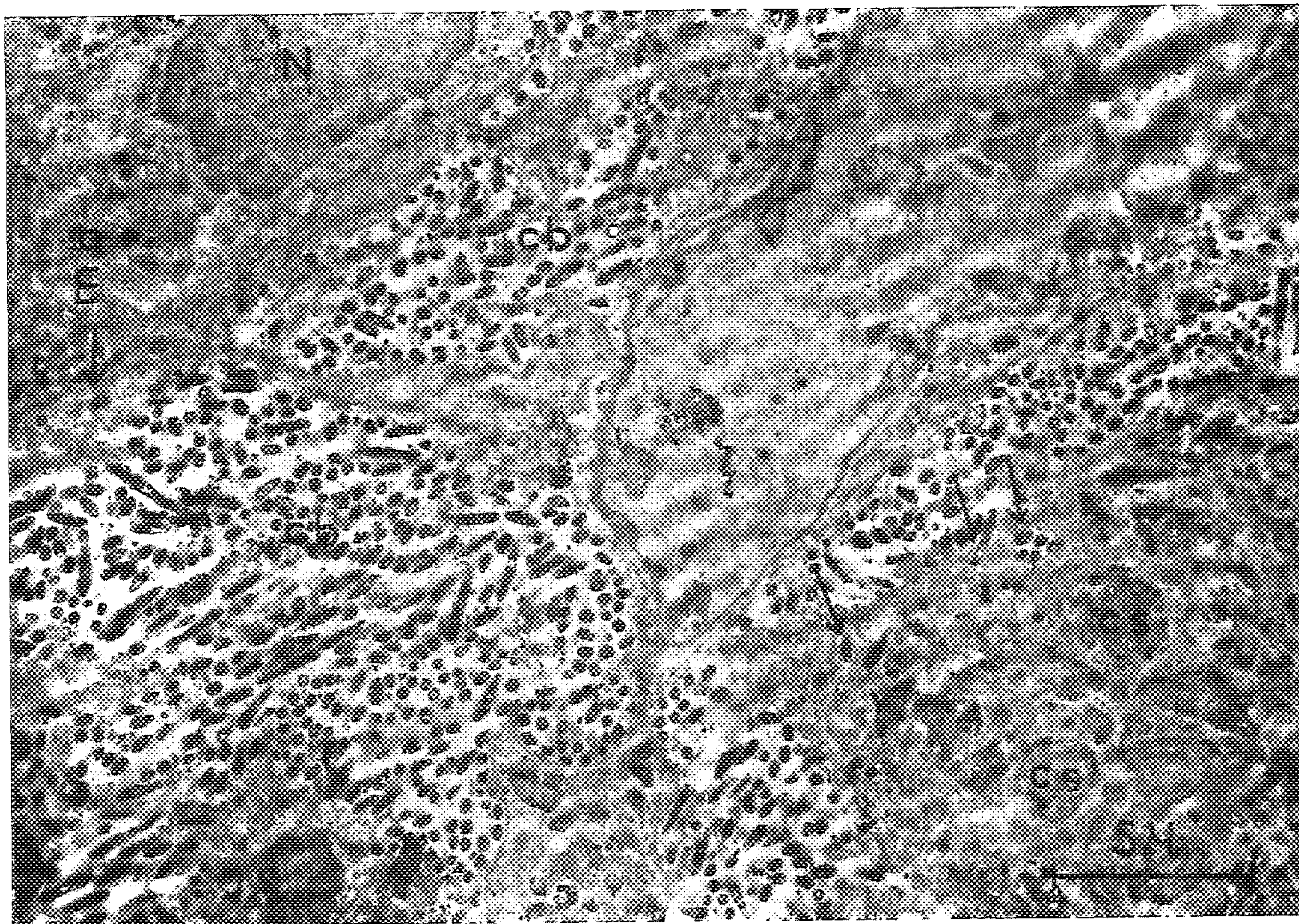


Fig. 1. — Vue d'ensemble de la région sous-épithéliale du jejunum.

En haut, à gauche, cellule épithéliale avec son noyau (N). Membrane basale de l'épithélium (M. B.). Corps bactériens libres dans le chorion (C. B.). *En bas, à droite*, cellule histiocytaire avec pinocytose des corps bactériens (flèches) et corpuscules PAS-positifs (C. S.). (G × 5100.)

HYGIÈNE ALIMENTAIRE. — *Alimentation sans sel dans une population nomade saharienne utilisant des eaux exclusivement salées; approche de l'excrétion urinaire* (Na, K). Note (*) de M. **Claude Paque**, présentée par M. René Fabre.

Une population nomade, utilisant une eau salée comportant 1 g par litre de sodium, ne consomme pas de sel culinaire. Dix-neuf de ces sujets présentent, à une époque où l'évaporation est peu élevée, une concentration urinaire physiologique en sodium : moyenne 3,8 g/l.

En zone d'eaux exclusivement salées l'homme du Sahara, habitant ou nomade, règle son homéostasie sans utiliser d'eau pure; apparemment il boit peu, urine peu et transpire rarement; il se déplace avec aisance (Agadir-Tissint, 1959) [1].

Les questions posées par cette économie, en particulier le niveau d'utilisation du *sel* alimentaire et, sur le plan de l'excrétion rénale, les concentrations en sodium, correspondant à l'utilisation d'une eau salée déterminée, ne paraissent pas jusqu'ici avoir fait l'objet d'investigations précises [2].

A Tarfaya (cap Juby), en avril 1961, nous avons pu simultanément : préciser l'usage du sel sous la tente nomade et l'alimentation, prélever l'eau salée effectivement consommée, recueillir les urines de 19 sujets non prévenus, sous la tente [3]. Les dosages ultérieurs ont été effectués au Laboratoire de Chimie physique de l'Institut National d'Hygiène du Maroc.

Résultats. — 1. Les interrogatoires menés sous les tentes ont permis de préciser que les nomades ne salent pas leurs aliments et, très souvent, ne possèdent pas de sel : l'eau est salée, disent-ils (*elma ou l'melha*). Par contre, ils reprendraient l'usage du sel (sel gemme ou sel gris en gros cristaux) en zone d'eau douce (*elma lahlou*). A Tarfaya, ils boiraient 600 ml de thé par jour et par habitant, utilisant au total 1,5 à 2 l d'eau par 24 h, à la préparation des mets : pain, galettes, etc. Alimentation : orge, céréales, huile, parfois dromadaire. Deux années de sécheresse : pas de lait.

2. La composition minérale de l'eau utilisée apparaît dans le tableau I.

Tableau I.

Eau : teneurs en sodium et autres éléments minéraux.

	Mg/l.		Mg/l.
Na^+	1 104	P_2O_5	0,7
K^+	19	SO_4^{--}	331
Ca^{++}	133	NO_3^-	36
Mg^{++}	119	$Fe^{++}F^+$	Traces
Cl^-	1 732	Résidu sec	3 812
CO_3^{--}	111		

3. La teneur moyenne en sodium et potassium de 19 prélèvements d'urine d'environ 70 ml chacun, obtenus à 7 h du matin dans une population de 10 à 40 ans en majorité féminine (Fidrarines, Sagias, R'Guibats) apparaît dans le tableau II.

TABLEAU II.

Urines : teneurs moyennes en sodium et potassium, dispersion.

	Moyenne (g/l).	Chiffres extrêmes (g/l).
Na^+	3,86	1,16-9,77
K^+	1,43	0,56-3,60

Dans le détail, quatre prélèvements révèlent une concentration de sodium à peine supérieure à 5 g/l et quatorze une concentration inférieure à 4 g/l, dont six au-dessous de 4 g/l.

Ainsi, mise à part une concentration un peu supérieure à 9 g/l, les nombres apparaissent physiologiques et, en moyenne, peu élevés.

Le comportement des nomades à Tarfaya — non utilisation de sel — n'apparaît, au Sahara, ni localisé, ni récent : nous le retrouverons dans toute la Rhouiba aux puits salés, puis au Sud de l'Ouarkziz; René Caillé en 1824 et 1828 se plaint déjà de mets sans sel chez les Maures (4). Un tel comportement et les données urinaires recueillies pour le moment, semblent donc pouvoir apporter une réponse aux questions posées par l'utilisation, en zone aride, d'eaux minéralisées chlorurées sodiques ou eaux salées, à la teneur de 3 à 5 g de sels totaux par litre.

Sur le plan de l'homéostasie, la teneur même des eaux salées en sodium, magnésium, chlore, etc., paraît apporter une contribution certaine et à l'équilibre électrolytique et au contrôle endocrinien de cet équilibre (1).

Sur le plan de la capacité de concentration rénale du nomade saharien, le présent travail doit être étendu à des investigations plus précises et à des conditions d'évaporation plus sévères.

Le comportement des nomades sahariens vis-à-vis des eaux salées et des eaux douces évoque l'instinct du sel et l'adaptation.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) C. PAQUE, *C. R. Soc. Sci. natur. et phys. Maroc*, 26, 1960, p. 59-61.

(2) *Journées d'informations médico-sociales sahariennes* (UNESCO, avril 1959); *Arts et Métiers graphiques*, Paris, 1960.

(3) *C. R. Soc. Sci. natur. et phys. Maroc*, 27, 1961, p. 115.

(4) R. CAILLÉ, *Journal de voyage à Tombouctou et à Jenné*, Paris, 1961.

(Mission Terres arides, Institut Scientifique Chérifien, Rabat.)

La séance est levée à 16 h 10 m.

R. C.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 JANVIER 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

CORRESPONDANCE.

M. **GASTON PALEWSKI**, Ministre d'État, chargé de la recherche scientifique et des questions atomiques et spatiales, informe l'Académie qu'il assistera, le 21 janvier, à la séance hebdomadaire.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la chaire d'Écologie générale vacante au Muséum national d'histoire naturelle.

(Renvoi à la Section de Zoologie.)

M. **CHARLES SÉRIÉ** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** dépose sur le Bureau de l'Académie une Note de M. **CHRISTIAN CHAMPY** intitulée : *Les rapports de l'histophysiologie et de la mécanique du développement avec les recherches médicales en cours sur la tumorogenèse*, extraite de la *Revue de synthèse*, et suivie d'une Notice sur la vie de celui-ci, par M[me] CHRISTIAN CHAMPY-HATEM.

M. **PAUL PASCAL** fait hommage à l'Académie du tome IX de son *Nouveau traité de Chimie minérale*. C'est, en fait, le vingt-et-unième volume déjà publié de cette collection, comportant 1210 pages de texte et 7 000 références bibliographiques.

Publié avec la collaboration de MM. PHILIPPE ALBERT, ANDRÉ CHRÉTIEN, JEAN FLAHAUT, WILLIAM FREUNDLICH, JEAN-PAUL LANGERON, PIERRE LEHR et LOUIS RENUCCI, il est consacré à l'étude descriptive du titane, du zirconium, du hafnium et du thorium.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Henri Humbert** :

— *Flore du Gabon*, publiée sous la direction de André Aubréville. 5. *Famille des Graminées*, par Jean Koechlin.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Savants du monde entier. *Édouard Branly*, par Gabriel Pelletier et Jean Quinet.

2° Academia Republicii populare Romîne. Institutul de matematică. Seminar M. Neculcea. *Teoria multimilor*, de C. Constantinescu.

3° Id. Colectia « Teoria probabilităţilor ». Gh. Mihoc şi V. Urseanu. *Matematici aplicate în statistică.*

4° Id. *C. I. Parhon. Opere alese.* Vol. V. *Relaţiile dintre sistemul endocrin şi constituţie, bătrîneţe, cancer.*

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la place de Membre titulaire (Géophysicien) du Bureau des longitudes prévue par le décret du 16 juillet 1962, pour la première ligne, M. *Jean Coulomb* obtient 50 suffrages.

Pour la seconde ligne, M. *Jean Goguel* obtient 47 suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne.................. M. **Jean Coulomb.**
En seconde ligne................... M. **Jean Goguel.**

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Mécanique, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Joseph Pérès* :

En première ligne......... M. **Yves Rocard.**

En seconde ligne, ex æquo *et par ordre alphabétique*. MM. **André Lichnerowicz.** **Jean Mandel.**

En troisième ligne, ex æquo *et par ordre alphabétique*. MM. **Luc Gauthier.** **Paul Germain.** **René de Possel.**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 10 m.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Sur une systématique de susceptibilités diamagnétiques de liaisons en série aliphatique.* Note (*) de MM. **Paul Pascal, Fernand Gallais** et **Jean-François Labarre.**

A l'occasion d'une étude des propriétés magnétiques des liaisons non saturées ([1]), nous avons été amenés récemment à proposer des modules permettant d'exprimer soit la contribution d'une liaison multiple dans son ensemble, soit celle de sa liaison σ et de ses liaisons π.

Pour y parvenir, nous avons calculé les susceptibilités des liaisons (C—C) et (C—H) en suivant exactement la méthode utilisée antérieurement dans le domaine des rotations magnétiques de liaisons ([2]). Cette méthode consiste, rappelons-le, à tracer une droite qui représente la variation de l'aimantation moléculaire des alcanes en fonction de leur nombre d'atomes de carbone et à utiliser la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite pour évaluer la contribution a d'un groupement (CH_2-) et celle b de deux groupements (CH_3-). La valeur ainsi obtenue pour $\chi(CH_2\text{-})$ (soit $-11{,}3_6.10^{-6}$) est d'ailleurs voisine de celles auxquelles conduit l'étude des alcènes et des alcynes [pour lesquels $\chi(CH_2\text{-})$ s'est montré respectivement égal à $-11{,}4_1$ et $-11{,}3_7.10^{-6}$] et concorde en définitive parfaitement avec la valeur $-\mathbf{11{,}4.10^{-6}}$ qui est la plus généralement adoptée aujourd'hui pour l'ensemble des composés aliphatiques ([3]).

A partir des valeurs a et b on obtient immédiatement

$$\chi(\text{C—C}) = -2{,}90.10^{-6} \quad \text{et} \quad \chi(\text{C—H}) = -4{,}25.10^{-6}.$$

Ces résultats diffèrent assez peu des valeurs calculées théoriquement par Guy et Tillieu ([4]), à savoir :

$$\chi(\text{C—C}) = -3{,}18.10^{-6} \quad \text{et} \quad \chi(\text{C—H}) = -4{,}06.10^{-6};$$

en outre, dans le cas de la liaison (C—C), nous trouvons une aimantation qui se confond pratiquement avec celle qu'on peut déduire de la susceptibilité du diamant, soit

$$\chi(\text{C—C}) = -2{,}94.10^{-6}.$$

Nos modules sont en tout cas distincts de ceux proposés en 1953 par Pacault et coll. ([5]) et cela essentiellement parce que ces auteurs ont considéré que, déjà dans une chaîne droite, le groupement méthyle apporte la contribution un peu particulière qui est la sienne lorsqu'il est greffé sur un carbone secondaire ou tertiaire. Aussi nos modules de liaisons non saturées ne peuvent-ils être intégrés à la systématique de Pacault.

Pour les rendre utilisables, il nous a paru souhaitable de poursuivre le travail que nous avions commencé et d'évaluer, à partir des données de la littérature [6], un ensemble cohérent de modules de liaisons σ et π en série aliphatique. Cela nous a d'ailleurs permis de prendre en considération de nouvelles données publiées depuis 1953 par divers auteurs [7].

On trouvera dans le tableau I les résultats de ce calcul pour les principales liaisons de la série aliphatique (colonne II). Ces valeurs sont naturellement rapportées à la susceptibilité spécifique de l'eau,

$$\chi = -0,720.10^{-6}.$$

Il n'est peut-être pas inutile de préciser ici ce que nous appelons aimantation (ou susceptibilité) d'une liaison σ et que nous avons symbolisé, dans un but de simplification, par la notation χ(A—B). Il s'agit de la contribution apportée à l'aimantation moléculaire :

a. par le doublet de liaison intéressé;

b. par une fraction convenable de la « masse » de chacun des atomes A et B, c'est-à-dire par une fraction convenable de leurs couches électroniques profondes saturées et de ceux de leurs électrons de valence non encore engagés dans des liaisons chimiques. Ainsi par exemple, lorsque nous parlons de la liaison (C—O) dans les alcools, il s'agit en fait de la liaison (C/4 — O/2) dont la contribution rend compte, indépendamment de l'effet du doublet de liaison :

— pour l'atome de carbone, de l'effet dû au quart de ses électrons K;

— pour l'atome d'oxygène, de l'effet dû à la moitié de ses électrons K, à la moitié du doublet 2*s* et à la moitié du doublet 2*p* restés libres sur cet atome.

De même, un symbole tel que χ(A=B) ou χ(A≡B) correspond à l'aimantation due au doublet de liaison σ, à un ou deux doublets de liaisons π et à la fraction convenable de la « masse » des atomes A et B, avec le sens que nous venons de donner à cette expression. Sous ce rapport nous avons convenu de partager la « masse » d'un atome A entre toutes les liaisons issues de celui-ci, qu'elles soient de nature σ ou π [8]. Ainsi par exemple,

$$\chi(\mathbf{C{=}O}) = \chi(C/4 - O/2)_\sigma + \chi(C/4 - O/2)_\pi,$$

tandis que

$$\chi(\mathbf{C{\equiv}N}) = \chi(C/4 - N/3)_\sigma + 2\chi(C/4 - N/3)_\pi.$$

Dans la quatrième colonne du tableau I figurent d'autre part les valeurs des susceptibilités de liaisons qu'on peut déduire des données théoriques de Baudet, Guy et Tillieu [9]. Pour toutes les liaisons multiples, les modules théoriques de ces auteurs tiennent explicitement compte de l'état d'hybridation dans lequel se trouvent dans chaque cas les atomes de carbone intéressés. Pour cette raison, ils ne sont pas directement comparables à nos valeurs expérimentales dans lesquelles on ne peut pas actuellement distinguer la part due aux changements d'hybridation.

Pour rendre la comparaison possible, nous avons transformé les modules de liaisons multiples de Baudet, Guy et Tillieu de telle sorte qu'ils puissent être utilisés de la même façon que les nôtres, c'est-à-dire de telle manière que, pour obtenir l'aimantation moléculaire d'un composé renfermant une ou plusieurs liaisons multiples non conjuguées, il suffise de leur ajouter la contribution du nombre convenable de liaisons (C_{sp^3}— C_{sp^3}) et (C_{sp^3}— H).

Exemple : *Liaison* C=C :

1 liaison $(C_{sp^2} - C_{sp^2})_\sigma + 2 \times \frac{1}{4}$ (électrons K) .... $-\left(2,60 + 2 \times \frac{0,15}{4}\right) = -\mathbf{2,67_5}$

1 liaison $(C_{sp^2} - C_{sp^2})_\pi + 2 \times \frac{1}{4}$ (électrons K) .... $-\left(3,42 + 2 \times \frac{0,15}{4}\right) = -\mathbf{3,49_5}$

χ(**C=C**) .... **− 6,17**

Corrections permettant de passer de C_{sp^2} à C_{sp^3} :

a. pour 2 liaisons (C—H) .... 2(4,02 − 3,74) = + **0,56**
b. pour 2 liaisons (C—C) .... 2(3,10 − 3,01) = + **0,18**

χ(**C=C**) **corrigé** .... = − **5,43**

TABLEAU I.

Susceptibilités diamagnétiques de liaisons.

Liaison.	Ce Mémoire — Module ($10^6.\chi$).	Ce Mémoire — Origine.	D'après Baudet, Guy et Tillieu ($10^6.\chi$).
C—H	− 4,25	Alcanes	− 4,06
C—C	− 2,90	»	− 3,18
C—C	− 2,94	Diamant	-
C=C	− 3,6	Alcènes	− 5,4
C≡C	−10,3	Alcynes	−11,1
C—N	− 3,4	Amines tertiaires	− 4,0
C≡N	−11,8	Nitriles	−11,7
C—O	− 4,1	Éthers, acides, alcools	− 4,6
C=O	− 7,0	Acides	− 7,3
C=O	− 3,5	Cétones	− 7,3
C=O	− 3,3	Aldéhydes	− 7,3
C—S	−10,2	Sulfures	−10,5
C—Cl	−20,0	Monochloroalcanes	−17,5
C—Br	−29,3	Monobromoalcanes	−33,9
C—I	−46,1	Monoiodoalcanes	−50,6
C—Hg	−22,0	Dialcoylmercures	-
C—Ge	− 7,7	Tétraalcoylgermaniums	-
C—Sn	−11,6	Tétraalcoylétains	-
C—Pb	−12,8	Tétraalcoylplombs	-
N—H	− 5,7	Ammoniac	− 5,3
O—H	− 5,6	Acides, alcools	− 5,2
S—H	−12,6	Mercaptans	−10,9
S—S	−14,9	Polysulfures	−16,5
S—S	−15,4	Soufre orthorombique	(−16,5)
Incrément structural dû à la greffe d'un groupement méthyle	− 1,2	Environ 60 mol. représentatives d'un grand nombre de fonctions	-

Ce sont ces valeurs corrigées qui figurent dans la dernière colonne du tableau I en regard des liaisons (C=C), (C≡C), (C≡N) et (C=O).

Dans l'ensemble, on peut constater que l'accord entre nos modules expérimentaux et les modules théoriques est assez satisfaisant, tant pour les liaisons simples que pour les liaisons multiples [pour les liaisons C=C et C = O, il faut remarquer que le module théorique est probablement trop fort de 1 à 3.10^{-6} environ ([10])].

REMARQUES : 1° *Liaison* (C=O). — Compte tenu de l'approximation avec laquelle les susceptibilités peuvent être évaluées, l'aimantation de cette liaison est pratiquement la même dans les aldéhydes et les cétones; elle est par contre nettement différente dans les acides.

2° *Liaisons contractées par l'azote.* — Nous n'avons donné que les modules des liaisons (C—N) dans les amines tertiaires et (N—H) dans l'ammoniac. On sait que les résultats relatifs aux amines primaires et secondaires ne peuvent s'interpréter correctement à l'aide de ces modules, les liaisons (C—N) et (N—H) paraissant subir dans ces composés une évolution progressive.

3° *Liaisons* (C—X) (X = Cl, Br, I). — Les modules de ces liaisons ont été déduits exclusivement des données relatives aux monohalogènoalcanes; dès 1911 en effet, l'un d'entre nous a montré que l'accumulation de plusieurs atomes halogènes sur un même atome de carbone entraîne une dépréciation très sensible du diamagnétisme; en terme de susceptibilité de liaison, celle-ci peut atteindre 16 % pour χ(C—Cl) ([11]).

4° *Liaison* (S—S). — La valeur de χ(S—S) dans les polysulfures se rapproche beaucoup de celle qu'on peut déduire de la susceptibilité du soufre orthorombique.

5° *Liaisons* (C—M) (M=Hg, Ge, Sn, Pb). — Pour l'évaluation des modules de ces liaisons, le dérivé méthylé — qui se montre un peu aberrant dans les quatre séries envisagées — a été laissé volontairement de côté. Dans ces conditions, *la susceptibilité des liaisons* (C—M) *est, dans chaque série, pratiquement constante.* En d'autres termes, on ne retrouve pas, pour la susceptibilité des liaisons auxquelles participe l'atome M, le caractère évolutif que la susceptibilité atomique de celui-ci avait paru présenter dans ses combinaisons organiques.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) P. PASCAL, F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2644.

(2) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 70.

(3) P. PASCAL, A. PACAULT et J. HOARAU, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1078.

(4) J. GUY et J. TILLIEU, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 382; *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 1117.

(5) A. PACAULT, N. LUMBROSO et J. HOARAU, *Conf. de Broglie*, éd. *Revue d'Optique théor. et instr.*, Paris, 1953; *Cahiers de Physique*, 43, 1953, p. 54.

(6) G. FOEX, *Tables de constantes et données numériques*, 7. *Diamagnétisme et Paramagnétisme*, Masson et Cie, Paris, 1957.

(7) *Cf.* en particulier : H. François et J. Hoarau, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1220 (amines); A. Fava et A. Iliceto, *Ann. Chim.* (Italie), 43, 1953, p. 509 (polysulfures); A. Fava et A. Iliceto, *Ricerca Sc.*, 24, 1954, p. 1652 (sulfures); W. R. Angus, G. I. W. Llewelyn et G. Stott, *Trans. Far. Soc.*, 50, 1954, p. 1311 (acides et esters); C. M. French et D. Harrison, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3513 (cétones et aldéhydes); W. R. Angus, G. I. W. Llewelyn et G. Stott, *Trans. Far. Soc.*, 51, 1955, p. 241 (cétones et aldéhydes); D. Voigt et P. Mazerolles, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2144 (tétra-alcoylgermaniums).

(8) F. Gallais, D. Voigt et J.-F. Labarre, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2157.

(9) J. Baudet, J. Tillieu et J. Guy, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1756 et 2920; J. Baudet, *J. Chim. Phys.*, 1961, p. 228.

(10) J. Baudet, *J. Chim. Phys.*, 1961, p. 231.

(11) *Cf.* en particulier : P. Pascal, *Comptes rendus*, 152, 1911, p. 862; *Bull. Soc. Chim.*, [4], 11, 1911, p. 159; *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 657.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE APPLIQUÉE. — *Conditions d'automatisation des systèmes industriels et optimalisation de ces systèmes.* Note (*) de M. **Michel F. Clément**, présentée par M. Louis de Broglie.

Un système industriel peut être représenté par un modèle à trois graphes (ou trois catégories, sous certaines conditions). L'optimalisation d'un tel système peut s'étudier à l'aide d'une fonction hamiltonienne.

Un système industriel étant donné, une unité de production par exemple, il comporte en général, à côté de blocs de transformations, des opérateurs humains situés à différents niveaux de décision et qui ont pour objectif d'orienter la marche du système dans le cadre d'une stratégie optimale élaborée par les centres de décision supérieurs. On se propose, d'une part, d'étudier à quelles conditions il est possible d'automatiser un tel système, ou l'une de ses parties, c'est-à-dire de substituer des organes technologiques aux organes humains d'observation, de mémoire et de décision, et, d'autre part, un modèle de système automatique étant construit, d'optimaliser le fonctionnement de ce système.

L'analyse d'un système industriel permet de mettre en évidence certaines fonctions précisant : 1° les relations du système avec son environnement; 2° le rôle d'un organe programmateur interne, préparant, répartissant le travail, et lançant des ordres; 3° le rôle d'un organe de contrôle s'assurant, à l'aide d'informations recueillies sur le système, aux différents stades de l'avancement des travaux ou du processus, que le programme prévu est correctement appliqué. On peut systématiser ces idées dans le modèle déjà bien connu d'un système bouclé comportant une chaîne d'action et un réseau informationnel. Il est utile de distinguer, dans le réseau informationnel, le schéma des ordres et le schéma des informations. Le schéma des ordres a pour rôle de commander à la chaîne d'action l'exécution d'opérations visant à produire un résultat à partir de données de départ, c'est-à-dire à faire passer le système matériel d'un état d'entrée à un état de sortie, ce qui revient à suivre un certain chemin dans un espace de phase. De manière formelle, cela revient à résoudre un problème se proposant de passer d'un ensemble d'entrée (données du problème) à un ensemble de sortie (résultat à atteindre). On montre alors que la condition d'automatisation d'un problème donné est qu'on trouve la fonction récursive correspondant à ce problème. On peut alors se proposer de rechercher toutes les fonctions récursives élémentaires correspondant à tous les sous-

problèmes. Afin de conduire cette recherche de façon méthodique, il est intéressant de se servir de la formulation en termes de graphes et catégories. R. Rosen [1] a utilisé le concept de catégorie pour représenter les transformations au sein d'un organisme. De même, dans un système industriel, on peut reconnaître un certain nombre de blocs de transformations. Des objets circulent entre ces blocs et y subissent des transformations selon certaines règles. De plus, on peut également reconnaître des centres de décision. Entre centres de décision, il existe des relations. Entre centres de décision et blocs de transformations, il existe également des relations. Par exemple : 1° des ordres vont de centres de décision supérieurs à centres de décision inférieurs, ou de centres de décision à blocs de transformations, ces ordres étant élaborés au sein des centres de décision selon des règles de décision; 2° des informations recueillies sur les blocs de transformations, les objets à transformer et sur des centres de décision, reviennent vers des centres de décision. La manipulation de ces informations est régie par des règles de sélection. De manière générale, on peut définir trois graphes correspondant aux transformations matérielles des objets, aux ordres, et aux informations, et, sous certaines conditions, on peut définir trois catégories. On peut alors, par exemple, représenter la catégorie correspondant aux ordres par les données : 1° d'une collection d'objets : les ordres; 2° d'un ensemble d'applications : les règles de décision. Ces données sont assujetties à respecter un certain nombre d'axiomes. D'autre part, étant donné deux catégories, on peut passer de l'une à l'autre de manière abstraite à l'aide de foncteurs covariants. Cela correspond, par exemple, à la situation concrète suivante : on peut passer, à l'aide de foncteurs convenablement choisis, de la catégorie correspondant aux transformations matérielles à la catégorie des prédicats et fonctions du réseau informationnel, ce qui correspond à l'application d'un système matériel dans un système formel. Ces foncteurs correspondent à des fonctions d'identification exigeant l'emploi de code et l'arithmétisation du système formel. Ce modèle étant donné, on peut alors conduire la recherche de la fonction récursive correspondant à un problème de la façon suivante : étant donné un problème se proposant de passer de certaines données à un certain résultat, ce problème pourra être automatisé si l'on peut trouver une suite de fonctions récursives élémentaires correspondant à tous les sous-problèmes, permettant d'aller de l'ensemble d'entrée (données) à l'ensemble de sortie (résultat à atteindre). La fonction récursive correspondant au problème est identique à l'application appliquant l'ensemble d'entrée dans l'ensemble de sortie. On voit que cette fonction récursive se décompose en un certain nombre de fonctions récursives élémentaires.

L'optimalisation d'un système pourra alors se faire, pour chaque problème, dans le cadre de cette formulation par graphes ou catégories. Étant donné un objet commandé repéré dans un espace de phase et devant

passer d'un point d (ensemble des données de départ) à un point r (ensemble de sortie du résultat à atteindre), et, d'autre part, l'ensemble des graphes d'ordres permis, il s'agit de choisir un graphe d'ordres pour lequel le graphe des opérations joignant les deux points d'entrée et de sortie corresponde à un chemin optimal (qui minimise une intégrale représentant une dépense d'énergie par exemple). On pourra alors se servir d'une fonction hamiltonienne de la façon indiquée par les auteurs de (2). En termes de catégories, les différents points dans l'espace de phase ou états (ensemble de toutes les configurations du système) seront les objets dans la catégorie et les chemins dans l'espace de phase correspondront aux transformations dans la catégorie. Cette formulation est plus générale que celle des auteurs de (2) qui ne considèrent comme transformations que celles définies par des équations différentielles. Cependant nous postulons, pour un système automatique, que ces transformations soient restreintes à la classe des fonctions récursives. De la même façon, et en utilisant le formalisme des catégories, la méthode de récurrence employée par Bellman (3) s'interprète aisément, et le « principe d'optimalité » apparaît comme un théorème. En effet, étant donné la suite des décisions aboutissant à un état optimal pour le système, si alors on a pris la première décision donnant un premier résultat (ou état), on aboutira au résultat final optimal en composant (les $(n-1)$ décisions restantes à partir du premier résultat. Finalement, on passera de l'état initial à l'état final par la composition de l'application correspondant à la première décision et de l'application correspondant à la composition des $(n-1)$ décisions restantes, et ce passage devra se faire de façon optimale.

Bien que sa formulation ait été établie à partir d'observations faites sur des systèmes « industriels », ce modèle est suffisamment abstrait et général pour être utilisé dans l'étude de systèmes quelconques évoluant dans un certain domaine d'espace et entre des limites de temps fixées.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) R. Rosen, *Bull. Math. Biophysics*, 20, 1958.

(2) V. G. Boltyanski, R. V. Gamkrelidze, E. F. Mischenko et L. S. Pontryagin, *The maximum principle in the theory of optimal processes of control;* in *Automatic and Remote Control (Proceedings of the First International Congress of the International Federation of Automatic Control,* Moscow, 1960).

(3) R. Bellman, *Dynamic Programming*, Princeton University Press, 1957.

THÉORIE DES RELATIONS. — *Étude d'une relation ternaire en vue d'application au calcul des probabilités.* Note (*) de M. **Jean-Louis Boursin**, présentée par M. Henri Villat.

L'objet de cette étude est la définition et la recherche de quelques propriétés des relations « orthoïdes » en vue de leur application au calcul des probabilités.

1. Soit E un ensemble non vide; ses éléments seront appelés points, une suite de trois points sera un triple et E'^3 est la partie de E^3 dont les triples contiennent deux points confondus. Enfin $E'' = E^3 - E'^3$.

On appelle relation pré-orthoïde une application R de E_3 sur un ensemble à trois éléments V, F, I qui satisfait aux axiomes suivants :

O_1 : $R^{-1}(I) = E'^3$;

O_2 : *s appartenant au groupe symétrique d'ordre* 3, $R(X) = V$ *entraîne* $R(sX) = V$ *pour tout* X.

De ces deux axiomes résulte immédiatement la proposition :

P_1 : *Dans les mêmes conditions,* $R(X) = F$ *entraîne* $R(sX) = F$.

2. Définissons une opération dans E'', la contraction. A deux éléments $(abx) = X$, $(aby) = Y$ on associe l'élément

$$Z = X_0 Y = (ybx).$$

Il est manifeste que si X et Y sont des éléments *distincts* de E'', Z appartient aussi à E''. Ce qui revient à dire que $R^{-1}(V \cup F)$ est fermé pour la contraction. Bien entendu, il n'en est pas de même en général pour $R^{-1}(V)$.

Une relation pré-orthoïde satisfaisant, en outre, à :

O_3 : $R^{-1}(V)$ *est fermé pour la contraction,*

est dite orthoïde. On peut aussi, à une relation pré-orthoïde r, associer une relation orthoïde R qui est « l'extension transitive de r » et définie ainsi :

$R^{-1}(V)$ est le plus petit ensemble contenant $r^{-1}(V)$ et fermé pour la contraction.

3. Soit donc R une relation orthoïde et a et b deux points distincts. On appelle sous-classe du couple ab et l'on note (ab) l'ensemble des triples de la forme abx appartenant à $R^{-1}(V)$. On appelle classe du couple ab et l'on note $((ab))$ l'ensemble des triples de E'' dont les trois points appartiennent à des triples de (ab).

P_2 : *Toute classe est contenue dans* $R^{-1}(V)$.

Cas (i) : Le triple choisi contient a et b. La proposition est alors une conséquence immédiate de O_2 et de la définition d'une classe.

Cas (ii) : Le triple choisi contient a, par exemple, mais non b. Soient v et w les deux autres points. Par définition :

(abv) et (abw) appartiennent à (ab), donc à $R^{-1}(V)$. Appartiennent aussi à $R^{-1}(V)$: (bav) et (baw), d'après O_2 et (wav), d'après O_3. Après application éventuelle de O_2, le résultat est démontré.

Cas (iii) : Le triple choisi ne contient ni a ni b. Soit (wvu) ce triple. Appartiennent à $R^{-1}(V)$: (abu) (abv) (abw) par définition, (vbu) et (wbv), d'après O_3, (bvu) et (bvw), d'après O_2, donc aussi leur contracté (wvu).

P_3 : *Si u et v appartiennent à des triples de* $((ab))$, *on a* $((ab)) = ((uv))$.

Nous montrerons que a et b appartiennent à des triples de (uv), puis l'inclusion $((uv)) \subset ((ab))$. L'égalité souhaitée en résulte.

a. (abu) et (abv) appartenant à $R^{-1}(V)$, il en est de même, d'après O_3, de (vbu), donc, d'après O_2, de (uvb). Donc b appartient à un triple de (uv). La démonstration est identique en ce qui concerne a.

b. Soit (ijk) un triple de $((uv))$. Appartiennent à $R^{-1}(V)$:

(abu) (abv) par hypothèse, (vbu) d'après O_3;

(uvb) d'après O_2 et (uvi) par hypothèse, donc (ivb) par O_3;

(vbi) d'après O_2 et (vba).

Donc aussi leur contracté (abi).

La démonstration est identique pour (abj) et (abk).

Corollaire I. — *Deux points arbitraires distincts appartenant à des triples d'une classe peuvent servir à la définir.*

Remarque. — Si E est un ensemble fini, si une sous-classe contient p triples, il résulte de sa définition qu'elle contient $p+2$ points et la classe contient alors $\binom{3}{p+2}$ triples. Il en résulte :

Corollaire II. — *Toutes les sous-classes d'une même classe contiennent le même nombre de triples.*

Remarque. — Le nombre 3 n'intervient pas de façon fondamentale dans cette étude. Les mêmes propriétés s'étendent aisément à E^4.

Exemple de telles relations. — L'alignement géométrique de trois points est une relation orthoïde. Cette relation est l'extension transitive de divers alignements approchés qui seront étudiés ultérieurement.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les groupes p-réduits.*
Note de Mlle **Marie-Paule Brameret**, présentée par M. Gaston Julia.

Nous donnons une condition nécessaire et suffisante pour l'existence des groupes p-réduits.

De façon générale, nous adoptons la terminologie et les notations de [1].

Définition 1. — Étant donné un nombre premier p, un groupe abélien G est dit *p-réduit* s'il vérifie les conditions suivantes :

1° G est un groupe sans torsion;

2° G est divisible par tout nombre premier q différent de p;

3° G ne possède pas de sous-groupe (autre que o) divisible par p.

Un groupe p-réduit peut être muni d'une structure de module sur l'anneau P des nombres rationnels à dénominateurs premiers à p; ce module est séparé pour la topologie p-adique.

Nous désignerons par R_p le groupe additif de l'anneau P. Tout groupe p-réduit de rang 1 est isomorphe à R_p.

Une somme directe de groupes p-réduits est un groupe p-réduit; en particulier, toute somme directe de groupes isomorphes à R_p est un groupe p-réduit.

Définition 2. — On appelle *base* d'un groupe p-réduit G, un système d'éléments de G, indépendant modulo pG et maximal vis-à-vis de cette propriété.

Une base est, en particulier, un système indépendant d'éléments du groupe.

On remarque que deux bases d'un groupe p-réduit ont même nombre cardinal.

Définition 3. — On appelle *dimension* d'un groupe p-réduit le nombre cardinal d'une de ses bases.

Définition 4. — On appelle *sous-groupe de base* d'un groupe p-réduit G un sous-groupe de G qui est somme directe des sous-groupes de rang 1, engendrés par chaque élément d'une base de G.

On établit facilement les deux théorèmes suivants :

Théorème 1. — *Un sous-groupe* B *d'un groupe p-réduit* G *est un sous-groupe de base de* G *si, et seulement si, il vérifie les conditions suivantes :*

1° B *est une somme directe de groupes isomorphes à* R_p;

2° B *est un sous-groupe pur de* G;

3° *le groupe quotient* G/B *est divisible.*

Théorème 2. — *Le rang d'un groupe p-réduit* G *est égal à sa dimension si, et seulement si,* G *est une somme directe de groupes isomorphes à* R_p.

Si G est un groupe p-réduit, on désignera par $\hat{G}$ le complété de G pour la topologie p-adique. Le groupe $\hat{G}$ est p-réduit et G est un sous-groupe pur de $\hat{G}$ (²). Les groupes G et $\hat{G}$ ont même dimension.

On a alors :

THÉORÈME 3. — *Si* B *est un sous-groupe de base d'un groupe p-réduit* G, *les groupes* $\hat{B}$ *et* $\hat{G}$ *coïncident* (²).

Si $\mathfrak{m}$ est un nombre cardinal, on notera $\mathfrak{m}_0$ le rang du complété d'un groupe p-réduit de la forme $\sum_{\mathfrak{m}} R_p$.

THÉORÈME 4. — *Soient* $\mathfrak{r}$ *et* $\mathfrak{m}$ *deux nombres cardinaux; il existe un groupe p-réduit de rang* $\mathfrak{r}$ *et de dimension* $\mathfrak{m}$ *si, et seulement si,* $\mathfrak{r} \leqq \mathfrak{m}_0$.

D'après le théorème 3, le rang d'un groupe p-réduit de dimension $\mathfrak{m}$ est inférieur à $\mathfrak{m}_0$.

Soient $\mathfrak{r}$ et $\mathfrak{m}$ deux nombres cardinaux tels que $\mathfrak{r} \leqq \mathfrak{m}_0$. Soit G′ un groupe p-réduit, complet, de dimension $\mathfrak{m}$; soit M′ un groupe divisible minimal contenant G′; et soit B un sous-groupe de base de G′. On peut trouver un sous-groupe divisible M du groupe M′, contenant B, et de rang $\mathfrak{r}$. Le groupe

$$G = G' \cap M$$

est un groupe p-réduit, pur dans G′; puisque B est un sous-groupe pur de G′, il est pur dans G. Ceci entraîne que la dimension de G est $\mathfrak{m}$.

(¹) L. FUCHS, *Abelian Groups*, Budapest, 1958.
(²) I. KAPLANSKY, *Infinite Abelian Groups* (Ann Arbor, University of Michigan Press, 1954).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Transformées de Fourier et fonctions entières.* Note (*) de M. **Szolem Mandelbrojt**, présentée par M. Paul Montel.

Le théorème suivant est connu et souvent utilisé (sous une forme un peu moins précise) :

Théorème *a*. — Soit $C(u)$ une fonction non décroissante sur $[0, \infty)$ telle que

$$\int_1^\infty \frac{C(u)}{u^2}\,du < \infty, \tag{1}$$

et soit δ une constante positive.

Il existe une fonction entière, $F(z)$ non identiquement nulle, satisfaisant à l'inégalité

$$|F(z)| \leq \exp\{\delta |y| - C(|z|)\} \qquad (z = x + iy). \tag{2}$$

On voit facilement, en partant des faits connus, que la conclusion cesse d'être vraie si l'intégrale dans (1) diverge.

Les deux théorèmes qui suivent généralisent et approfondissent le théorème cité. Le premier théorème nous paraît intéressant par son caractère, le second par son utilité dans la recherche de la « configuration » de la transformée de Fourier, ainsi, d'ailleurs, que dans l'étude du comportement des séries de Dirichlet.

Théorème I. — *Soit* $C(u)$ *une fonction non négative, non décroissante sur* $[0, \infty)$. *Il existe une fonction entière* $F(z)$, *non identiquement nulle, telle que, quel que soit* $A > 0$, *on a*

$$|F(z)| \leq \exp\left\{\frac{4}{\log 2}\left(|y| \int_0^A \frac{C(u)}{u^2}\,du + y^2 \int_A^\infty \frac{C(u)}{u^3}\,du\right) - C(|z|)\right\}.$$

Théorème II. — *Soit* $C(u)$ *une fonction non négative, non décroissante sur* $[0, \infty)$, *telle que* (1) *ait lieu.*

Il existe, pour chaque $\alpha > 0$, *une fonction entière, paire* $F_\alpha(z)$, *satisfaisant aux conditions suivantes :*

1°

$$|F_\alpha(z)| \leq \exp\left(4e|y| \int_\alpha^\infty \frac{C(u)}{u^2}\,du - C(|z|)\right) L_\alpha(x),$$

où $L_\alpha(x)$ *est une fonction positive, paire, décroissante dans* $[0, \infty)$, $L_\alpha(x) \in L(-\infty, \infty)$, *avec* $\| L_\alpha(x) \|_{L_1} = 1$.

On peut prendre pour $L_\alpha(x)$ *la fonction*

$$L_\alpha(x) = \frac{e\,h(\alpha)}{\pi(1 + e^2 h^2(\alpha) x^2)}, \qquad \text{où} \quad h(\alpha) = \int_\alpha^\infty \frac{C(u)}{u^2}\,du;$$

2° *La transformée de Fourier*, $\hat{F}_\alpha(u)$, *de* $F_\alpha(x)$ (*la restriction de* $F_\alpha(z)$ *sur* $(-\infty, \infty)$ *est une fonction réelle, non négative, paire, satisfaisant aux conditions*

$$\hat{F}_\alpha(0) = h(\alpha)\exp[-C(\alpha - 0)],$$
$$\hat{F}_\alpha(u) = 0 \qquad \text{pour} \quad |u| \geq 4e\,h(\alpha).$$

On voit immédiatement que le théorème *a* est un cas particulier du théorème I. Il suffit, en effet, de poser dans ce dernier $A = \infty$, et de remplacer $C(u)$ par sa restriction sur $[a, \infty)$, où $a > 0$ est assez grand, pour obtenir le théorème *a*.

Il est aussi clair que le théorème I n'est intéressant que lorsque

$$\int_1^\infty \frac{C(u)}{u^3}\,du < \infty, \qquad \int_0^1 \frac{C(u)}{u^2}\,du < \infty,$$

ce que nous supposerons dans la suite.

Nos théorèmes résultent assez facilement du lemme suivant :

Lemme. — *Soit* $Q(u)$ *une fonction non décroissante sur* $[0, \infty)$ *avec* $Q(0) = 0$ *telle que*

$$\int_0^\infty e^{-2t}\,dQ(t) < \infty.$$

L'intégrale

$$\Phi(\zeta) = \int_0^\infty \{\log(\sin e^{-t+\zeta}) + t - \zeta\}\,dQ(t) \qquad (\zeta = \xi + i\eta)$$

avec une détermination continue du logarithme lorsque $0 < \eta < \pi$, $\log(\sin e^{-t+\xi}) + t - \zeta$ *tendant vers zéro lorsque t tend vers* $+\infty$, *converge uniformément sur tout compact contenu dans* $0 < \eta < \pi$; $\Phi(\zeta)$ *est donc une fonction holomorphe dans cette bande, et elle y satisfait à l'inégalité* (*quel que soit* $A > 0$)

$$\mathcal{R}\,\Phi(\zeta) \leq e^{\xi}|\sin\eta|\int_0^A e^{-t}\,dQ(t) + \frac{1}{2}e^{2\xi}|\sin\eta|^2\int_A^\infty e^{-2t}\,dQ(t) - \int_0^\xi Q(t)\,dt.$$

Soit encore $C(u)$ une fonction non négative, non décroissante satisfaisant à (1) et soit $\delta > 0$. Nous désignerons par $\mathcal{F}(C, \delta)$ la classe de toutes les fonctions entières paires, $F(z)$, satisfaisant à l'inégalité

$$|F(z)| \leq \exp\{\delta|y| - C(|z|)\}\,L(x),$$

où $L(x)$ est une fonction paire, non croissante pour $x > 0$, avec $L(x) \in L(-\infty, \infty)$, $\|L(x)\|_{L_1} = 1$ [cette fonction dépend de $F(z)$], la transformée de Fourier $\hat{F}(u)$ de $F(x)$ étant réelle, non négative.

Posons

$$\Omega(\delta, C) = \sup_{F \in \mathcal{F}(C,\delta)} \hat{F}(0).$$

Le théorème suivant résulte du théorème II :

THÉORÈME III. — *Soit* C (u) *une fonction positive, non décroissante satisfaisant à la condition* (1). *Posons*

$$h(\alpha) = \int_{\alpha}^{\infty} \frac{C(u)}{u^2} du \qquad (\alpha > 0)$$

et soit $h^{-1}(x)$ *la fonction inverse de la fonction h.*

On a, pour δ *suffisamment petit,*

$$\Omega(\delta, C) \geq \frac{\delta}{4e} \exp\left[-C\left(h^{-1}\left(\frac{\delta}{4e} \right) \right) \right].$$

On peut aussi obtenir une évaluation de $\Omega(\delta, C)$ par en haut, en partant de l'étude des singularités de certaines séries de Dirichlet.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Étude d'une certaine classe d'équations aux dérivées partielles non linéaires.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Aubin**, présentée par M. Jean Leray.

Nous montrons que les équations de la magnétohydrodynamique appartiennent à une même classe d'équations d'évolution du premier ordre non linéaires que celles de Navier-Stokes et que de nombreux résultats sont communs aux équations de cette classe.

1. La magnétohydrodynamique (MHD) ayant pour objet l'étude de l'écoulement d'un fluide en présence d'un champ magnétique, les équations du mouvement sont obtenues à partir de celles de Navier-Stokes et de celles de Maxwell. Nous regarderons ce fluide comme visqueux, isotrope, homogène et incompressible.

Problème 1 (Problème classique de la MHD). — Supposons que la frontière S du domaine $\Omega \subset R^3$ où s'écoule le fluide, constituée d'un conducteur parfait, est une variété une fois continûment différentiable de dimension 2. On cherche, connaissant la distribution des forces extérieures f et du courant j, les champs v (vitesse du fluide), p (pression), h (champ magnétique), e (champ électrique), vérifiant :

a. Les équations :

$$(1.1)\qquad \rho D_t v - \rho\nu \Delta v + \rho \sum_k v_k D_k v - \mu \sum_k h_k D_k h = -\operatorname{grad}\left(p + \mu \frac{h^2}{2}\right) + f,$$

$$(1.2)\qquad \operatorname{div} v = 0,$$

$$(1.3)\qquad D_t h + \frac{1}{\sigma} \operatorname{rot}\operatorname{rot} h - \operatorname{rot}(v \wedge \mu h) - \frac{1}{\sigma}\operatorname{rot} j = 0,$$

$$(1.4)\qquad \operatorname{div} \mu h = 0$$

(ρ, ν, σ, μ sont des constantes physiques positives; $D_k = \partial/\partial x_k$, $k = 1, 2, 3$).

b. Les conditions initiales :

$$(1.5)\qquad v(x, 0) = v_0(x); \qquad h(x, 0) = h_0(x).$$

c. Les conditions aux limites :

$$(1.6)\qquad v(x, t)|_S = 0; \qquad h_n(x, t)|_S = 0; \qquad e_\tau(x, t)|_S = 0$$

(où h_n est la composante normale de h, e_τ est la composante tangentielle de e).

2. Considérons la classe des problèmes mixtes relatifs à des équations d'évolution du premier ordre non linéaires auxquelles on peut associer un problème faible rentrant dans le cadre du problème suivant :

Problème 2. — Soient Ω un ouvert de R^n, V un sous-espace fermé de $H^1(\Omega)^N$ (1), H l'espace $L^2(\Omega)^N$ (n, N sont des entiers positifs, les fonctions

sont réelles). Soit $a(t; u, v)$ une famille de formes bilinéaires continues sur $V \times V, t \in]0, T[$, avec

(2.1) $$\begin{cases} t \to a(t; u, v) \text{ est mesurable, } a(t; v, v) \geqq \alpha \|v\|^2 \\ (\alpha > 0, \|v\| \text{ désignant la norme dans V}). \end{cases}$$

Soient $\mathcal{V}$ un sous-espace (sans topologie) dense dans V et $b(t; u, v, w)$ une forme trilinéaire sur $\mathcal{V}$ du type

$$\int_\Omega \sum_{i,j=1}^{N} \alpha_{ij}(t) u_i v_j (D_i w_j)\, dx,$$

où les α_{ij} sont des fonctions scalaires de $L^\infty(0, T)$, éventuellement nulles, avec

(2.2) $$b(t; u, u, u) = 0 \quad \text{pour} \quad u \in \mathcal{V}.$$

On cherche une fonction $u(t)$ telle que

(2.3) $$u(t) \in L^2(0, T; V) \cap L^\infty(0, T; H),$$

vérifiant

(2.4) $$\int_0^T \{a(t; u(t), \theta(t)) - (u(t), \theta'(t)) + b(t; u(t), u(t), \theta(t))\}\, dt = \int_0^T (f(t), \theta(t))\, dt + (u_0, \theta(0))$$

pour toute fonction « test » $\theta(t)$ vérifiant

(2.5) $$\theta \in C(0, T; V), \quad \theta' \in L^2(0, T; H), \quad \theta(T) = 0.$$

3. Théorème. — *On peut associer au problème* 1 *un problème faible rentrant dans le cadre du problème* 2.

Nous introduisons pour cela l'espace $\mathcal{V}$ des couples de vecteurs $u = \{u_1, u_2\}$, où $u_k : x \in R^n \to u_k(x) \in R^n$ $(k = 1, 2)$, tels que

(3.1) $$u_1 \in \mathcal{D}(\Omega)^n, \quad \text{div}\, u_1 = 0; \quad u_2 \in C^1(\overline{\Omega})^n, \quad u_{2n}|_S = 0, \quad \text{div}\, u_2 = 0 \ (^2).$$

Nous désignons par V l'adhérence de $\mathcal{V}$ dans $H^1(\Omega)^{2n}$ et nous munissons H du produit scalaire suivant :

(3.2) $$(u, v) = \int_\Omega (\rho u_1 . v_1 + \mu u_2 . v_2)\, dx.$$

Posons

(3.3) $$a(t; u, v) = \int_\Omega \sum_k (\rho D_k u_1 . D_k v_1 + \frac{1}{\sigma} D_k u_2 . D_k v_2)\, dx,$$

(3.4) $$b(t; u, v, w) = \int_\Omega \sum_k \{(-\rho u_{1k} v_1 + \mu u_{2k} v_2) . D_k w_1 - \mu (u_{1k} v_2 - u_{2k} v_1) . D_k w_2\}\, dx.$$

Une intégration par parties montre que $b(t; u, u, u) = 0$ quand $u \in \mathcal{V}$.

De même les équations de Navier-Stokes appartiennent à cette classe d'équations ([1]).

4. Applications. — Les résultats ci-après, connus pour les équations de Navier-Stokes (*cf.* notes bibliographiques) s'étendent, avec les mêmes démonstrations, au cas du problème 2, et sont donc valables pour les équations de la MHD.

a. Existence de solutions globales turbulentes [J. Leray (5), E. Hopf (6)]. — Ladyjenskaya-Solonnikov (7) et Dyer-Edmunds (8) ont démontré directement ce théorème.

b. Existence de solutions plus fortes comme dans (9). — La dimension n étant ≤ 4, l'ouvert Ω quelconque, on démontre l'existence de solutions telles que $D_t^\gamma(qu) \in L^2(o, T; H)$ (10), pour tout $\gamma \in]o, 1/4[$ et toute fonction q une fois continûment différentiable, nulle pour t assez grand.

c. Autre théorème d'existence. — D'après (11) on a l'existence en dimension quelconque d'une solution dont la dérivée par rapport au temps appartient à $L^2(o, T; W')$, où W est l'adhérence de $\mathcal{V}$ dans $H^{n/2}(\Omega)^N$. Si $n \leq 3$, $u'(t)$ appartient aussi à $L^{4/n}(o, T; V')$.

d. Unicité en dimension 3, avec des hypothèses supplémentaires. — Le théorème de Prodi (12) s'adapte aux équations de la classe que nous avons considérée : Si l'on suppose en outre que $u(t) \in L^{2p/p-3}(o, T; L^p(\Omega)^N)$, avec $3 < p \leq +\infty$, la solution est unique.

e. Cas bidimensionnel. — Dans ce cas, toutes les classes de solutions faibles coïncident et l'*on obtient l'unicité sans hypothèses supplémentaires* (13).

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) $H^k(\Omega)$ est l'espace des fonctions de $L^2(\Omega)$ dont les dérivées distributions d'ordre au plus égal à k appartiennent à $L^2(\Omega)$.

(2) $\mathcal{D}(\Omega)$ est l'espace des fonctions indéfiniment différentiables à support compact dans Ω, $C^1(\bar{\Omega})$ l'espace des fonctions une fois continûment différentiables dans $\bar{\Omega}$.

(3) W' est l'espace des formes linéaires continues sur W; $W \subset V \subset H \subset W'$.

(4) *Cf.* par exemple : J. L. Lions, *Équations différentielles opérationnelles*, Springer-Verlag, 1961.

(5) J. Leray, *J. Math. pures et appl.*, 13, 1934, p. 331-418; 12, 1933, p. 1-82; *Acta Math.*, 63, 1934, p. 193-248.

(6) E. Hopf, *Math. Nachr.*, 4, 1951, p. 213-231.

(7) *Troudy Mat. Inst. Steklov*, 59, 1960, p. 116-173.

(8) *Archive for Rat Mech and Anal.*, 9, 1962, p. 403-410.

(9) *Bull. Soc. Math. Fr.*, 87, 1959, p. 245-273.

(10) $D_t^\gamma(u) = Y_{-\gamma} \star u$ (Y, fonction de Heaviside).

(11) J. L. Lions, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 657.

(12) Prodi, *Annali di Mat pura e appl.*, 48, 1959, p. 173-182.

(13) Lions-Prodi, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3519.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Quelques propositions sur les suites de fonctions.* Note (*) de M. **Nicolas Oeconomidis**, présentée par M. Paul Montel.

1. Considérons une suite de fonctions $\{ F_n(x) \}$, définies sur un ensemble E, situé dans un espace métrique X, et dont les valeurs appartiennent à un espace métrique Y qui converge vers la fonction F (x) dans E.

Définition (A). — *On dit que la suite* $\{ F_n(x) \}$ *converge pseudo-uniformément vers* F (x) *dans* E, *s'il existe un nombre* $\varepsilon > 0$ *et un indice* N, *tels qu'on ait*

$$| F_N(x)\ F(x) | < \varepsilon \qquad \textit{pour chaque } x \in E.$$

Les théorèmes suivants sont nécessaires et suffisants pour que la fonction F (x) soit bornée :

Théorème 1. — *Si les fonctions* $F_n(x)$ *sont bornées, afin que* F (x) *soit bornée, il faut et il suffit que la suite* $\{ F_n(x) \}$ *converge pseudo-uniformément vers* F (x) *dans* E.

Théorème 2. — *Afin que* F (x) *soit bornée, il faut et il suffit qu'il existe un nombre* $M > 0$, *tel que, pour chaque couple de points* $x_1, x_2 \in E$, *existe un indice* N (x_1, x_2), *tel que*

$$| F_n(x_1)\ F_n(x_2) | \leqq M \qquad \textit{pour} \quad n > N(x_1, x_2).$$

Théorème 3. — *Afin que* F (x) *soit bornée, il faut et il suffit qu'il existe un nombre* $M > 0$, *tel que, pour* $x \in E$, *existe un indice* N (x), *pour lequel*

$$| y_0\ F_n(x) | \leqq M \qquad \textit{pour tout } n > N(x),$$

où y_0 *est un point fixe de* Y.

Soit N (x, h), le plus petit indice pour lequel

$$| F_n(x)\ F(x) | < h \qquad \text{pour chaque } n \geqq N(x, h), \qquad h > 0.$$

Théorème 4. — *Afin que* F (x) *soit bornée, il faut et il suffit qu'il existe un nombre* $M > 0$, *tel que pour chaque couple de points* $x_1, x_2 \in E$ *existe au moins un couple d'indices* p, q, *où* $p \geqq N(x_1, h)$ *et* $q \geqq N(x_2, h)$ $(h > 0$ *et le même pour chaque* $x \in E)$, *tel que*

$$| F_p(x_1)\ F_q(x_2) | \leqq M.$$

Théorème 5. — *Afin que* F (x) *soit bornée, il faut et il suffit qu'il existe un nombre* $M > 0$, *tel que, pour chaque* $x \in E$, *existe au moins un indice* $p \geqq N(x, h)$ $(h > 0$ *et le même pour chaque* $x \in E)$, *tel que*

$$| y_0 F_p(x) | \leqq M,$$

où y_0 *est un point fixe du* Y.

2. Posons

$$E^{\sim 2} = \{(x, y) : x, y \in E, x \neq y\},$$

et supposons que le produit cartésien E × E devienne métrique par la formule ([1])

$$|z_1 z_2| = [|x_1 x_2|^2 + |y_1 y_2|^2]^{\frac{1}{2}},$$

où $z_1 = (x_1, y_1)$ et $z_2 = (x_2, y_2)$ sont deux éléments quelconques de E × E. Posons

$$J_p(F : x, y) = \frac{|F(x) F(y)|}{|xy|^p}, \quad \text{où} \quad (x, y) \in E^{\sim 2} \quad \text{et} \quad 0 < p \leqq 1.$$

Il est évident que :

Afin que la fonction F (*x*) *remplisse une condition de Lipschitz d'ordre p, en symbole :* F (*x*) ∈ Lip (E, *p*), *il faut et il suffit que la fonction* J_p (F : *x*, *y*) *soit bornée dans* E.

Désignons alors par L_p (F, E) la borne supérieure de J_p (F : *x*, *y*) dans $E^{\sim 2}$. Les théorèmes suivants donnent des conditions nécessaires et suffisantes afin que F (*x*) ∈ Lip (E, *p*) :

THÉORÈME 1. — *Si* F_n (*x*) ∈ Lip (E, *p*) *pour chaque n, afin que* F (*x*) ∈ Lip (E, *p*), *il faut et il suffit que la suite* $\{J_p(F_n : x, y)\}$ *converge pseudo-uniformément vers* J_p (F : *x*, *y*) *dans* $E^{\sim 2}$.

THÉORÈME 2. — *Afin que* F (*x*) ∈ Lip (E, *p*), *il faut et il suffit qu'il existe un nombre* M > 0, *tel que, pour chaque couple de points* (x_1, y_1), $(x_2, y_2) \in E^{\sim 2}$, *existe un indice* N $(x_1, y_1; x_2, y_2)$, *tel que*

$$|J_p(F_n : x_1, y_1) - J_p(F_n : x_2, y_2)| \leqq M \quad \text{pour} \quad n > N(x_1, y_1; x_2, y_2).$$

THÉORÈME 3. — *Afin que* F (*x*) ∈ Lip (E, *p*), *il faut et il suffit qu'il existe un nombre* M > 0, *tel que, pour chaque point* $(x, y) \in E^{\sim 2}$, *existe un indice* N (*x*, *y*) *tel que*

$$|F_n(x) F_n(y)| \leqq M |xy|^p \quad \text{pour tout } n > N(x, y).$$

Désignons par N (*x*, *y*; *h*) le plus petit indice pour lequel

$$|J_p(F_n : x, y) - J_p(F : x, y)| < h, \quad \text{pour} \quad n \geqq N(x, y; h),$$

où *h* > 0 est donné.

THÉORÈME 4. — *Afin que* F (*x*) ∈ Lip (E, *p*), *il faut et il suffit qu'il existe un nombre* M > 0, *tel que, pour chaque couple de points* (x_1, y_1), $(x_2, y_2) \in E^{\sim 2}$, *existe au moins un couple d'indices q, s, où* $q \geqq N(x_1, y_1; h)$ *et* $s \geqq N(x_2, y_2; h)$ [*h* > 0 *et le même pour chaque* $(x, y) \in E^{\sim 2}$], *tel que*

$$|J_p(F_q : x_1, y_1) - J_p(F_s : x_2, y_2)| \leqq M.$$

THÉORÈME 5. — *Afin que* F (*x*) ∈ Lip (E, *p*), *il faut et il suffit qu'il existe un nombre* M < 0, *tel que, pour chaque point* $(x, y) \in E^{\sim 2}$, *existe au moins*

un indice $q \geqq N(x, y; h)$ [$h > 0$ *et le même pour chaque* $(x, y) \in E^{\sim 2}$] *tel que*

$$|F_q(x) F_q(y)| \leqq M |xy|^p.$$

On peut démontrer encore :

Théorème 6. — *Si* $F_n(x) \in \mathrm{Lip}(E, p)$ *pour chaque* n *et si la suite* $\{J_p(F_n : x, y)\}$ *converge uniformément vers la fonction* $J_p(F : x, y)$ *dans* $E^{\sim 2}$, $F(x) \in \mathrm{Lip}(E, p)$ *et*

$$\lim_{n=\infty} L_p(F_n, E) = L_p(F, E).$$

3. Considérons maintenant une suite de fonctions réelles $\{f_n(x)\}$, définies sur un ensemble de nombres réels E, et supposons que cette suite converge vers la fonction $f(x)$ dans E. si $x_0 \in E \cap E'$, nous posons

$$E^+(x_0, \varepsilon) = E \cap (x_0, x_0 + \varepsilon), \qquad E^-(x_0, \varepsilon) = E \cap (x_0 - \varepsilon, x_0),$$

où $\varepsilon > 0$, et

$$I(f : x, x_0) = \frac{f(x) - f(x_0)}{x - x_0},$$

pour chaque fonction réelle f, définie sur E, en supposant $x \neq x_0$.

Les théorèmes suivants donnent des conditions nécessaires et suffisantes afin que les nombres dérivés de la fonction $f(x)$ soient finis :

Théorème 1. — *S'il existe un nombre* $\varepsilon > 0$, *tel que la fonction* $I(f_n : x, x_0)$, *pour chaque* n, *soit bornée dans* $E^+(x_0, \varepsilon)$ [*resp. dans* $E^-(x_0, \varepsilon)$], *alors, afin que les nombres dérivés* $D^+ f(x_0)$, $D_+ f(x_0)$ [*resp. les nombres* $D^- f(x_0)$, $D_- f(x_0)$] *soient finis, il faut et il suffit que la suite* $\{I(f_n : x, x_0)\}$ *converge pseudo-uniformément vers* $I(f : x, x_0)$ *dans* $E^+(x_0, \varepsilon)$ [*resp. dans* $E^-(x_0, \varepsilon)$].

Théorème 2. — *Afin que les nombres* $D^+ f(x_0)$, $D_+ f(x_0)$ [*resp. les* $D^- f(x_0)$, $D_- f(x_0)$] *soient finis, il faut et il suffit qu'il existe deux nombres* $\varepsilon > 0$ *et* $M > 0$, *tels que, pour chaque couple de points* $x_1, x_2 \in E^+(x_0, \varepsilon)$ [*resp.* $x_1, x_2 \in E^-(x_0, \varepsilon)$] *existe un indice* $N(x_1, x_2)$, *tel que*

$$|I(f_n : x_1, x_0) - I(f_n : x_2, x_0)| \leqq M \qquad \textit{pour tout } n > N(x_1, x_2).$$

Théorème 3. — *Afin que les nombres* $D^+ f(x_0)$, $D_+ f(x_0)$ [*resp. les* $D^- f(x_0)$, $D_- f(x_0)$] *soient finis, il faut et il suffit qu'il existe deux nombres* $\varepsilon > 0$ *et* $M > 0$, *tels que, pour chaque* $x \in E^+(x_0, \varepsilon)$ [*resp.* $x \in E_+(x_0, \varepsilon)$], *existe un indice* $N(x)$ *tel que*

$$|I(f_n : x, x_0)| \leqq M \qquad \textit{pour tout } n > N(x).$$

Désignons par $N(x, x_0; h)$ le plus petit indice pour lequel

$$|I(f_n : x, x_0) - I(f : x, x_0)| < h, \qquad n > N(x, x_0; h),$$

où $h > 0$ est donné, en supposant que $x \in E^+(x_0, \varepsilon)$ [resp. $x \in E^-(x_0, \varepsilon)$].

Théorème 4. — *Afin que les nombres* $D^+ f(x_0)$, $D_+ f(x_0)$ [*resp. les* $D^- f(x_0)$, $D_- f(x_0)$] *soient finis, il faut et il suffit qu'il existe deux nombres*

$\varepsilon > 0$ *et* $M > 0$, *tels que, pour chaque couple de points* x_3, $x_1 \in E^+(x_0, \varepsilon)$ [*resp.* x_1, $x_2 \in E(x_0, \varepsilon)$] *existe au moins un couple d'indices* p, q, *où* $p \geqq N(x_1, x_0; h)$ *et* $q \geqq N(x_2, x_0; h)$ ($h > 0$ *et le même pour tout* x), *tel que*

$$|I(f_p : x_1, x_0) - I(f_q : x_2, x_0)| \leqq M.$$

THÉORÈME 5. — *Afin que les nombres* $D^+ f(x_0)$, $D_+ f(x_0)$ [*resp. les* $D^- f(x_0)$, $D_- f(x_0)$] *soient finis, il faut et il suffit qu'il existe deux nombres* $\varepsilon > 0$ *et* $M > 0$, *tels que, pour chaque point* $x \in E^+(x_0, \varepsilon)$ [*resp.* $x \in E^-(x_0, \varepsilon)$], *existe au moins un indice* $p \geqq N(x, x_0; h)$ ($h > 0$ *et le même pour tout* x), *tel que*

$$|I(f_p : x, x_0)| \leqq M.$$

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) *Voir* C. KURATOWSKI, *Topologie*, I, Warszawa, 1952, p. 104.

THÉORIE DU POTENTIEL. — *Limites fines et problème de Dirichlet en théorie axiomatique des fonctions harmoniques.* Note de M. **Kohur Gowrisankaran**, présentée par M. Paul Montel.

Dans les hypothèses axiomatiques de M. Brelot, on poursuit l'étude d'une Note précédente. Moyennant un axiome supplémentaire, d'ailleurs satisfait dans le cas d'unicité (à un facteur près) des potentiels de même support ponctuel, on étend les résultats de Naïm-Doob (du cas classique avec fonctions harmoniques ordinaires et espace de Green-Martin) sur l'existence de limites fines à la frontière pour v/u (v surharmonique > 0, u harmonique > 0).

1. Reprenons les hypothèses et définitions de la Note précédente ([1]) : Espace Ω connexe localement compact non compact et admettant une base dénombrable d'ouverts; axiomes 1, 2, 3′, D ([1]); existence de deux fonctions harmoniques > 0 non proportionnelles dans Ω. On utilisera la terminologie complémentaire de Mme Hervé ([5]). Remarquons d'abord que dans les résultats de ([1]), $H^{+}_{x_0}$ peut être remplacé par $A \cap H^+$, où A est une base de S^+, car les fonctions harmoniques extrémales d'une base sont à un facteur près les fonctions minimales.

Soit dans la suite une fonction harmonique fixée $u > 0$ dans Ω. On a établi dans ([1]) (th. 6) un principe de minimum qui montre que l'ensemble des fonctions u-hyperharmoniques bornées (chacune) inférieurement et celui des filtres $\mathcal{F}_h$ ($h \in \Delta_1$) sont associés [*voir* ([1])]. Les enveloppes respectives du problème de Dirichlet correspondant seront notées $\overline{\mathcal{H}}_{f,u}$, $\underline{\mathcal{H}}_{f,u}$; lorsqu'elles sont finies en un point, elles sont la fonction u-harmonique $\mathcal{H}_{f,u}$.

LEMME 1. — *Pour toute fonction u-résolutive f sur* Δ_1, $u \,.\, \mathcal{H}_{f,u}$ *a une mesure canonique* [*dans la représentation intégrale des fonctions harmoniques* ([1])] *absolument continue par rapport à la mesure canonique* μ_u *de u.*

Nous introduirons un nouvel axiome :

AXIOME R_u. — *Toute fonction f finie uniformément continue sur* Δ_1 *est u-résolutive.*

2. CONSÉQUENCES DE R_u :

THÉORÈME 1. — *Toute fonction f (réelle) sur* Δ_1 *est u-résolutive si et seulement si f est* μ_u*-sommable; et en ce cas*

$$u(x)\,.\,\mathcal{H}_{f,u}(x) = \int h(x)\, f(h)\, d\mu_u(h).$$

THÉORÈME 2. — *Pour toute fonction f u-résolutive sur* Δ_1, $\mathcal{H}_{f,u}$ *admet une limite fine (c'est-à-dire selon* $\mathcal{F}_h$*) finie u-presque partout* ($h \in \Delta_1$) *et cette limite vaut f, u-presque partout.*

La démonstration de ce théorème est analogue à celle du cas classique de Doob ([3]).

THÉORÈME 3. — *Soit v une fonction u-surharmonique* $>$ o. *Elle admet une limite fine finie u-presque partout sur* Δ_1.

3. Nous allons montrer que R_u est satisfait ($\forall u \in H^+$) dans le « cas d'unicité » ([5]), c'est-à-dire lorsque les potentiels de même support ponctuel sont proportionnels. *Dans cette hypothèse*, si l'on considère une base A du cône S^+, pourvue de la topologie T de Mme Hervé, la correspondance entre $y \in \Omega$ et le potentiel $p_y \in A$, à support $\{y\}$ est un homéomorphisme. En identifiant ainsi Ω à une partie de A, on introduit une adhérence compacte et une frontière Δ de Ω, $\Delta \supset \Delta_1$.

On peut définir un problème de Dirichlet pour Ω, les fonctions u-harmoniques et les filtres, traces dans Ω des voisinages des h dans $\Omega \cup \Delta$ ($h \in \Delta$). On notera les enveloppes correspondantes $\overline{\mathcal{D}}_{f,u}$, $\underline{\mathcal{D}}_{f,u}$.

En reprenant la technique de M. Brelot ([2]) du cas classique avec espace de Green-Martin, on démontre :

LEMME 1. — *Si k est un compact de Δ et φ_k sa fonction caractéristique, il existe une mesure de Radon positive γ sur k telle que*

$$u(x).\overline{\mathcal{D}}_{\varphi_k,u}(x) = \int h(x)\,d\gamma(h) \qquad (x \in \Omega).$$

LEMME 2. — *Pour tout $h \in \Delta_1$, $\mathcal{F}_h$ est plus fin que le filtre des traces sur Ω des voisinages de h dans* $\Omega \cup \Delta$.

THÉORÈME 4. — *Pour toute f sur* Δ :

$$\underline{\mathcal{D}}_{f,u} \leq \underline{\mathcal{H}}_{f,u} \leq \overline{\mathcal{H}}_{f,u} \leq \overline{\mathcal{D}}_{f,u}.$$

THÉORÈME 5. — *Si f est finie continue sur* Δ :

$$\underline{\mathcal{D}}_{f,u} = \overline{\mathcal{D}}_{f,u} \quad \text{finie};$$

donc R_u *est satisfait.*

([1]) M. BRELOT, *Lectures on potential theory*, Tata Institute, Bombay, 1960.
([2]) M. BRELOT, *J. Math. pures et appl.*, 35, 1956, p. 297.
([3]) J. L. DOOB, *Ann. Inst. Fourier*, 9, 1959, p. 293.
([4]) K. GOWRISANKARAN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 450.
([5]) R. M. HERVÉ, *Ann. Inst. Fourier*, 12, 1962, p. 415.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Résolution d'équations fonctionnelles par la méthode de décomposition de norme. Application à l'approximation de la solution de problèmes aux limites elliptiques variationnels linéaires du second ordre.* Note (*) de MM. **Noël Gastinel** et **Jean-Claude Miellou**, transmise par M. Jean Leray.

Généralisation au cas d'opérateurs fonctionnels linéaires d'une méthode itérative de résolution de systèmes linéaires finis par un procédé de projections orthogonales.

1. Notations. Définitions. — Soit V un espace de Hilbert : le produit scalaire est noté $((u, v))$; la norme associée est $\| v \| = + \sqrt{((v, v))}$.

Hyp. (*a*) : Soit $\varphi(v)$ une norme sur V équivalente topologiquement à $\| v \|$. Supposons avoir décomposé cette norme sur V, c'est-à-dire avoir trouvé une application bornée [(1), (2)], $v \rightarrow z(v)$ avec pour tout $v \in V$: M

$$\varphi(v) = ((z(v), v)) \quad \text{et} \quad \| z(v) \| \leq M.$$

Hyp. (*b*) : Soit L une transformation linéaire continue de V dans V, ayant une adjointe L*, telle que

$$((Lu, v)) = ((u, L^* v)) \quad \text{pour tout } u, v \in V.$$

On définit ainsi une application L* et une seule continue de V dans V.

Hyp. (*c*) : Nous supposerons L inversible : donc il existe une constante $\alpha > 0$ telle que

$$\varphi(Lu) \geq \alpha \| u \| \quad \text{pour tout } u \in V.$$

2. Théorème d'approximation. — *Les hypothèses* (*a*), (*b*) *et* (*c*) *étant vérifiées, et soit* $f \in V$, *nous considérons le procédé itératif*

$$\text{(i)} \quad u_{p+1} = u_p - \frac{\varphi(Lu_p - f)}{\| L^* z_p \|^2} L^* z_p, \quad \text{avec } z_p = z(Lu_p - f) \quad \text{et} \quad \varphi(Lu_p - f) = ((z_p, Lu_p - f))$$

quel que soit $u_0 \in V$, (i) *converge avec la topologie (forte) de la norme* $\| \quad \|$ *vers la solution* ω *de l'équation fonctionnelle*

$$(1) \qquad Lu = f.$$

3. Application aux problèmes linéaires elliptiques du second ordre. — Soit H un deuxième espace de Hilbert.

Si $u, v \in H$ leur produit scalaire est (u, v) et $| u | = + \sqrt{(u, u)}$. Nous supposerons V, C, H algébriquement et topologiquement donc

$$| u | \leq k \| u \|, \quad k \in R+, \quad \forall u \in V.$$

On suppose V dense dans H.

Soit $a(u, v)$ une application bilinéaire et bicontinue de $V \times V$ dans R

$$|a(u, v)| \leqq C_1 \|u\|.\|v\|.$$

Condition d'ellipticité : Nous supposons

$$(E) \qquad a(v, v) \geqq \alpha \|v\|^2, \qquad \alpha \in R^*, \qquad \forall v \in V.$$

Nous voulons résoudre le problème variationnel : trouver $u \in V$ vérifiant

$$(Vr.) \qquad a(u, v) = (g, v), \qquad g \in H, \qquad \forall v \in V.$$

D'après la bicontinuité de $a(u, v)$ nous pouvons appliquer le théorème de représentation des fonctionnelles linéaires :

$$\text{pour tout } u, v \in V\, a(u, v) = ((Lu, v)) = (u, L^*v)),$$

L et L* opérateurs linéaires bornés de V dans V; donc il existe $\beta > 0$ avec pour tout $v \in V$, $\|L^*v\| \leqq \beta \|v\|$.

D'après l'inégalité de Schwartz :

$$a(v, v) = ((Lv, v)) \leqq \|Lv\|.\|v\|$$

et par (E),

$$\frac{\|Lv\|}{\|v\|}, \qquad \alpha > 0, \qquad \forall v \in V.$$

La forme $v \to (g, v)$ est continue sur H, donc sur V; donc $(g, v) = ((Jg, v))$, J opérateur linéaire borné de H dans V. Posons $f = Jg$.

Nous considérons l'équation fonctionnelle

$$(1, vr) \qquad Lu = f,$$

Lu et f étant définis variationnellement :

Pour tout $v \in V$, $((Lu, v)) = a(u, v)$ et $((f, v)) = (g, v)$.

L'équation (1, vr.) admet une solution unique ω ([3]).

Décomposons par exemple la norme $\|v\| = ((v/\|v\|, v)) = ((z(v), v))$.

Les hypothèses (*a*), (*b*) et (*c*) sont vérifiées : le théorème d'approximation s'applique, (i) s'écrit :

$$(i, vr.) \quad \begin{cases} v_{p+1} = v_p - \dfrac{\|L(v_p - \omega)\|^2}{\|L^*(L(v_p - \omega))\|^2} L^*(L((V_p - \omega)) \\ \text{avec, pour tout } v \in V : \\ ((L(v_p - \omega), v)) = ((Lv_p, v)) - ((f, v)) = a(u_p, v) - (g, v). \end{cases}$$

Proposition. — *Quel que soit* $v_0 \in V$ (i, vr.) *converge dans l'espace* V *fort vers la solution* ω *de* (1, vr.).

4. Un exemple de méthode de calcul associée à ce procédé :

Soit $(W_1, W_2, \ldots, W_m, \ldots)$ une base de V;

soit V_m le sous-espace vectoriel engendré par les m premiers éléments de la base :

Nous voulons résoudre le problème approché : trouver $\omega_m \in V_m$ tel que pour tout $v \in V_m$, $a(\omega_m, v) = (g, v)$.

Remarquons que ω_m est solution de la méthode de Galerkin d'ordre m [3]. Nous définissons les opérateurs matriciels L_m et son transposé L_m^* par

$$a(u, v) = ((L_m u, v)) = ((u, L_m^* v)) \qquad \text{pour tout } u, v \in V_m.$$

Par l'ellipticité :

$$\| L_m v \| \geq \alpha \| v \| \qquad \text{pour tout } v \in V_m.$$

On considère le procédé [i, vr. (m)]

$$[\text{i, vr. (m)}] \quad \begin{cases} v_{p+1}^{(m)} = v_p^{(m)} - \dfrac{\| L_m(v_p^{(m)} - \omega_m)\|^2}{\| L_m^* (L_m(u_p^{(m)} - \omega_m)\|^2} L_m^* (L_m(v_p^{(m)} - \omega_m)), \\ ((L_m(v_p^{(m)} - \omega_m), v)) - a(u_p^{(m)}, v) - (g, v) \qquad \text{pour tout } v \in V. \end{cases}$$

[i, vr. (m)] converge dans V_m vers ω_m.

On sait [3] que quand $m \to \infty$ ω_m tend faiblement vers ω.

Donnons l'expression des calculs à faire quand la base W_i est orthonormée : la formule d'itération s'écrit alors

$$u_{p+1}^{(m)} = u_p^{(m)} - \frac{\displaystyle\sum_{i=1}^{m} (a(u_p^{(m)}, W_i) - (f, W_i))^2}{\displaystyle\sum_{=1}^{m} \left(\sum_{i=1}^{m} a(W_j, W_i)[a(u_p^{(m)}, W_i) - (f, W_i)] \right)^2} \times \sum_{i,j=1}^{m} a(W_j, W_i)[a(u_p^{(m)}, W_i) - (f, W_i)] W_j.$$

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) N. Gastinel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2571.

(2) N. Gastinel, *Matrices du second degré et normes générales en Analyse numérique linéaire* (*Thèse*, Faculté des Sciences, Grenoble, 1960, p. 97-107).

(3) J.-L. Lions, *Équations différentielles opérationnelles et problèmes aux limites*, Springer-Verlag, Berlin, 1961, p. 9-13 et 212-215.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Problème central limite dans le cas Markovien fini. II. La matrice limite a plusieurs classes ergodiques et pas d'états transitoires.* Note (*) de M. **Albert Hanen**, présentée par M. Maurice Fréchet.

On reprend le formalisme de la Note I et l'on donne des formules d'approximation qui conduisent à un théorème central limite.

3. *Étude des suites* $P_n \in \mathcal{M}^2_{r''}$. — Soit $P_n \in \mathcal{M}^2_{r''}$. Nous utiliserons pour la matrice limite les notations du paragraphe 1. Introduisons quelques autres notations :

${}^{(n)}S$, système lié à P_n, ${}^{(n)}X_k$ l'état de ${}^{(n)}S$ à l'instant k, ${}^{(n)}\xi_j(k)$ le nombre de passages par j de ${}^{(n)}S$ en k épreuves.

$\underset{i}{R}_n$ $\left(\text{resp. } \underset{i,j}{S}_n\right)$ la restriction de P_n à $E_i \times E_i$ (resp. $E_i \times E_j$), $\underset{i}{\lambda}_{0,n}$ la valeur propre maximale de $\underset{i}{R}_n$; chaque suite $\underset{i}{R}_n \in \mathcal{M}^1_{l_i}$, donc le théorème 1 peut lui être appliqué. Si u^i est la restriction de $u = (u_1, \ldots, u_{r''})$ à E_i, nous désignerons par $\underset{i}{\lambda}_{g,n,u^i}$ les valeurs propres de $\underset{i}{R}_n . D_{u^i}$, par $E\left(\underset{i}{\lambda}_{g,n,u^i}\right)$ les projecteurs correspondants.

Soit $A_{\alpha,k_i,\beta,r_i,\mu_n}$ l'événement : ${}^{(n)}S$ reste dans $K = \{1, 2, \ldots, r''\}$ jusqu'à l'épreuve $n \circ \mu_n$, passant successivement dans les classes $E_\alpha, \ldots, E_{k_i}, \ldots, E_{k_{l-1}}, E_\beta$ des temps τ_i tels que $\tau_i - 1 = r_i \pmod d$, où $d = \text{p. p. c. m. } d_i$.

Étudions

$$u^{\mu_n}_{k_i,r_i}(n) = E\left[\exp\left(\sum i u_j {}^{(n)}\xi_j(\mu_n)\right) I_{A_{\alpha,k_i,\beta,r_i,\mu_n}} I_{\{{}^{(n)}X_{\mu_n}=j\}} / \{{}^{(n)}X_0 = i_0\}\right].$$

Lemme 2 :

$$u^{\mu_n}_{k_i,r_i}(n) = \sum_{\lambda_i} \left(\underset{\alpha}{R}_n . D_{\frac{u^\alpha}{n}}\right)^{\lambda_1 d + r_1} \underset{\alpha,k_1}{S}_n . D_{\frac{u^{k_1}}{n}} \left(\underset{k_1}{R}_n . D_{\frac{u^{k_1}}{n}}\right)^{\lambda_2 d + r_2} . \underset{k_1,k_2}{S}_n . D_{\frac{u^{k_2}}{n}} \times \ldots \times \left(\underset{\beta}{R}_n . D_{\frac{u^\beta}{n}}\right)^{\lambda_{l+1} d + r_{l+1}},$$

où

$$\left(\sum_{i=1}^{l-1} \lambda_i\right) d + \sum_{i=1}^{l+1} r_i + l = \mu_n.$$

La démonstration se fait par récurrence en utilisant le lemme 1 et la propriété de Markov.

Posons

$$\varepsilon(i, a, r) = \sum_{g=0}^{d_i - 1} \left(\underset{i}{\lambda}_g\right)^r \left(\underset{i}{\lambda}_{g,n,\frac{u^i}{n}}\right)^{P\left(\left[\frac{nt}{d}\right] a\right) d} E\left(\underset{i}{\lambda}_g\right)$$

où

$[\quad] =$ partie entière, $\quad P(x) =$ entier le plus proche de x.

Soit

$$K_l \subset R^l, \qquad w \in K_l \Leftrightarrow w_i \geqq 0, \qquad \sum_{i=1}^{l} w_i \leqq 1.$$

Posons

$$\underset{k_i, k_i}{g_n^{\mu_n}}(w) = \varepsilon(\alpha, w_1, r_1)\left[\frac{nt}{d}\right] \underset{\alpha, k_1}{S_n} \varepsilon(k_1, w_2, r_2)\left[\frac{nt}{d}\right] \underset{k_1, k_2}{S_n} \times \ldots \times \varepsilon(\beta, w_{l+1}, r_{l+1})$$

où

$$w_{l+1} = 1 - \sum_{i=1}^{l} w_i$$

Lemme 3. — *Si* $n \underset{i,j}{S_n}$ *reste borné, alors*

$$u_{k_i, r_i}^{\mu_n}(n) - \int_{K_l} \underset{k_i, r_i}{g_n^{\mu_n}}(w)\, dw \to 0.$$

La démonstration se fait en représentant $u_{k_i, r_i}^{\mu_n}(n)$ comme une intégrale par rapport aux valeurs relatives des λ_i, et en appliquant ensuite le corollaire 1 et le théorème de Lebesgue. Avec les mêmes hypothèses, on a le

Lemme 4 :

$$\left(P_n . D_{\frac{u}{n}}\right)^{\mu_n}(i, j) - \sum_{l=0}^{nt} \sum_{k_i, r_i} \int_{K_l} \underset{k_i, r_i}{g_n^{\mu_n}}(w)\, dw\,(i, j) \to 0, \qquad i \in E_\alpha, \qquad j \in E_\beta.$$

Lorsque $\mu_n = \rho \pmod{d}$, nous pouvons poser l'expression asymptotique du lemme 4 égale à $H_\alpha^\beta(\rho, t, n)(i, j)$. Nous désignerons alors par $H(\rho, t, n)$ la matrice coïncidant avec $H_\alpha^\beta(\rho, t, n)$ sur $E_\alpha \times E_\beta$.

Théorème 4. — *Soit* $P_n \in \mathfrak{M}^2_{r,n}$.

Si :

1° $n(1 - \underset{i}{\lambda_{0,n}}) \to q_i$;

2° $n \left\langle \underset{i}{\Pi^*}, \underset{i,j}{S_n} V_0^j \right\rangle \to q_i^j$ $\qquad$ ($\langle\ ,\ \rangle$ = produit scalaire),

alors

$$\left(P_n . D_{\frac{u}{n}}\right)^{\mu_n} V_0(i_0) \to \sum_{l=0}^{r} \sum_{k_i, \beta} t^l \int_{K_l} \exp((-q_\alpha + i v_\alpha) w_1 t)\, q_\alpha^{k_1} \times \ldots$$
$$\times \exp((-q_{k_i} + i v_{k_i}) w_{l+1} t)\, q_{k_i}^{k_{i+1}} \times \ldots \times \exp((-q_\beta + i v_\beta) w_{l+1} t)\, dw_1 \ldots dw_l,$$

où

$$v_i = \left\langle u^i, \underset{i}{\Pi^*} \right\rangle, \qquad i_0 \in E_\alpha.$$

Il faut essentiellement montrer que $\sum_{r_i} \underset{k_i, r_i}{g_n^{\mu_n}} V_0^\beta$ tend vers l'expression sous $\int_{K_l}$. Ceci a lieu grâce aux trois propriétés suivantes :

(*a*) $\qquad \varepsilon(\beta, w_{l+1}, r_{l+1})\, V_0^\beta \to \exp((-q_\beta + i v_\beta) w_{l+1} t)$ $\quad$ (th. 2);

(*b*)
$$\sum_{r=0}^{d-1} \varepsilon(i, \varpi, r) = d\left(\lambda_{i}^{0,n,\frac{u}{n}}\right)^{P\left(\left[\frac{nt}{d}\right]\varpi\right)d} \underset{i}{\Pi};$$

(*c*) si M est une matrice (l_i, l_j), et $\underset{i,j}{\Pi}$ la matrice à l_i lignes égales à Π^{*}_{j}, alors

$$\underset{i}{\Pi}\, M\, \underset{j}{\Pi} = \left\langle \underset{i}{\Pi^{*}}, MV_0^{j} \right\rangle \underset{i,j}{\Pi}.$$

Corollaire 2. — *Sous les mêmes hypothèses, si de plus $P_n \in \mathcal{M}_0$ et $\mu_n = n$, l'ensemble des variables aléatoires ${}^{(n)}\xi_i(n)/n$ a une loi limite, qui est l'expression ci-dessus avec $t = 1$.*

4. *Étude de la loi obtenue au théorème* 4. — On montre les propriétés suivantes :

1° La matrice (s, s) Q, d'éléments q_i^j, $i \neq j$, $-q_i$ si $i = j$, est un opérateur infinitésimal sous-markovien, et strictement markovien si $P_n \in \mathcal{M}_0$.

2° Soit alors S′ ayant une évolution sous ou strictement markovienne permanente et homogène, à *r* états possibles, caractérisée par Q.

Soit Z (*u*) l'état de S′ à l'instant *u*.

Soit A (*t*) l'événement : S′ ne disparaît pas avant *t*.

Soit $T_j(t)$ la durée de séjour de S′ dans l'état *j* pendant le temps *t*.

(*a*)
$$E\left[\exp i\left(\sum v_j T_j(t)\right) I_{A(t)} I_{\{Z(t)=\beta\}} / \{Z(o) = \alpha\}\right] = \exp((Q + iV)t)(\alpha, \beta),$$

où V est la matrice diagonale d'éléments v_i.

(*b*) la loi limite obtenue n'est autre que $\exp((Q + iV)t)\, V'_0(\alpha)$, si $i_0 \in E_\alpha$, V'_0 étant le vecteur à *s* lignes égales à 1.

(*) Séance du 19 novembre 1962.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Solution explicite approchée du problème du mur de soutènement avec surface horizontale.* Note (*) de M. **Robert Sibille**, présentée par M. Albert Caquot.

Pour illustrer la méthode, décrite en [1], de résolution approchée des problèmes de Mécanique des sols nous présentons ici l'étude du problème classique du mur de soutènement et des fondations.

Soit un massif en état d'équilibre limite, limité par deux plans de traces OA et OB sur le plan vertical (*fig.* 1).

Le matériau, cohérent et pesant obéit à la loi de Coulomb. Le plan OA est soumis à une charge analytique donnée, et le long de OB l'inclinaison de la contrainte est connue. Le problème est traité ci-après dans le cas de la singularité de Prandtl (schéma à trois zones) : les contraintes sont partout continues, sauf en O.

Nous opérons en variables adimensionnelles [*cf.* [2], p. 10-17 pour les notations].

Les équations de l'équilibre indéfini s'écrivent

$$(1)\quad \begin{cases} (1+\sin\rho\cos2\varphi)\dfrac{\partial\sigma}{\partial x}+\sin\rho\sin2\varphi\dfrac{\partial\sigma}{\partial y}-2\sigma\sin\rho\sin2\varphi\dfrac{\partial\varphi}{\partial x}+2\sigma\sin\rho\cos2\varphi\dfrac{\partial\varphi}{\partial y}=1, \\ \sin\rho\sin2\varphi\dfrac{\partial\sigma}{\partial x}+(1-\sin\rho\cos2\varphi)\dfrac{\partial\sigma}{\partial y}+2\sigma\sin\rho\cos2\varphi\dfrac{\partial\varphi}{\partial x}+2\sigma\sin\rho\sin2\varphi\dfrac{\partial\varphi}{\partial y}=0 \end{cases}$$

et les traces sur xOy des multiplicités caractéristiques sont données par

$$(2)\qquad \frac{dy}{dx}=\operatorname{tg}(\varphi\pm\mu).$$

1. *Zone* I-OAC. — Nous nous proposons de donner sous forme de développements limités de Cauchy l'équation approchée de la caractéristique :

$$y=\left(\frac{dy}{dx}\right)_0 x+\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_0\frac{x^2}{2}+\left(\frac{d^3y}{dx^3}\right)_0\frac{x^3}{6}$$

et les expressions approchées de σ et φ dans le domaine (I) :

$$\sigma=\sigma_0+\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)_0 x+\left(\frac{\partial\sigma}{\partial y}\right)_0 y+\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial x^2}\right)_0\frac{x^2}{2}+\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial y^2}\right)_0\frac{y^2}{2}+\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial x\,\partial y}\right)_0 xy,$$
$$\varphi=\varphi_0+\ldots.$$

La connaissance de $\sigma(0, y)$ et $\varphi(0, y)$ permet de calculer en O toutes les dérivées utilisées de σ et φ. Il s'agit là d'une application banale de la méthode classique de Cauchy.

2. *Zone* II-COD. — Nous opérons en coordonnées polaires r, θ et nous utilisons les inconnues $\psi=\varphi-\theta$ et

$$\chi=\frac{\operatorname{cotg}\rho}{2}\operatorname{Log}\sigma.$$

$r = 0$, considérée comme caractéristique de la 1re ou 2e famille, est représentée dans le plan r, θ par le segment O_1O_2 (*fig.* 2). Nous connaissons en O_1, zone I, toutes les dérivées en x et y, donc en r et θ. Nous calculons alors toutes les dérivées en O_1, zone II en utilisant :

a. sur le segment O_1O_2 la relation $\psi + \mu = 0$;

b. en écrivant

$$[\psi(r, \theta)]_{\rm I} = [\psi(r, \theta)]_{\rm II}, \qquad [\sigma(r, \theta)]_{\rm I} = [\sigma(r, \theta)]_{\rm II}$$

et en dérivant ces relations le long de OC;

c. en reprenant les équations d'équilibre indéfini (1) écrites en r, θ :

$$(3)\quad \begin{cases} (1 + \sin\rho\cos2\psi)\dfrac{\partial\sigma}{\partial r} - 2\sigma\sin\rho\sin2\psi\dfrac{\partial\psi}{\partial r} \\ \qquad + \dfrac{1}{r}\left[\sin\rho\sin2\psi\dfrac{\partial\sigma}{\partial\theta} + 2\sigma\sin\rho\cos2\psi\dfrac{\partial\psi}{\partial\theta} + 2\sigma\sin\rho\cos2\psi\right] = \cos\theta, \\ \sin\rho\sin2\psi\dfrac{\partial\sigma}{\partial r} + 2\sigma\sin\rho\cos2\psi\dfrac{\partial\psi}{\partial r} \\ \qquad + \dfrac{1}{r}\left[(1 - \sin\rho\cos2\psi)\dfrac{\partial\sigma}{\partial\theta} + 2\sigma\sin\rho\sin2\psi\dfrac{\partial\psi}{\partial\theta} + 2\sigma\sin\rho\sin2\psi\right] = -\sin\theta. \end{cases}$$

On effectuera un passage à la limite pour $r = 0$ [*cf.* (1) pour la justification de ce point] et l'on dérivera les équations obtenues autant de fois qu'il est nécessaire. On se ramène ainsi à un problème de Cauchy du type II et l'on obtient les développements limités de ψ et χ dans le voisinage de O_1 que nous arrêtons aux termes du troisième degré en $(\theta - \theta_1)$ et r.

Le calcul des dérivées en O_2 se fait à partir de

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)_{O_2} = \left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)_{O_1} + (\theta_2 - \theta_1)\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial r\,\partial\theta}\right)_{O_1} + \frac{(\theta_2 - \theta_1)^2}{2}\left(\frac{\partial^3\psi}{\partial r\,\partial\theta^2}\right)_{O_1}$$

et des relations analogues pour χ et les autres dérivées. Toutes les dérivées utiles en O_2 (zone II) étant ainsi calculées, il est facile d'écrire l'équation approchée de la caractéristique OD sous forme d'une cubique et de calculer ψ et χ en chaque point de OD. On en tire ξ et η.

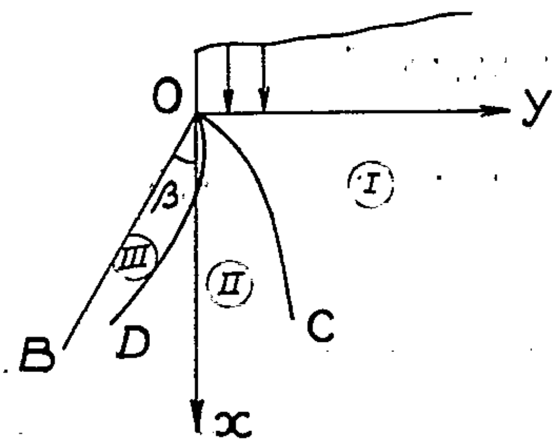


Fig. 1.

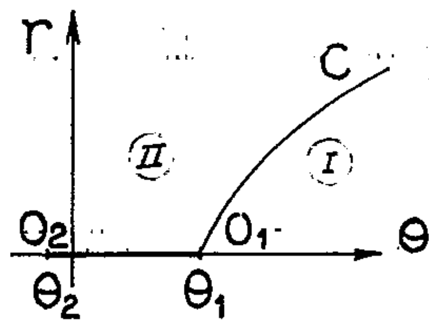


Fig. 2.

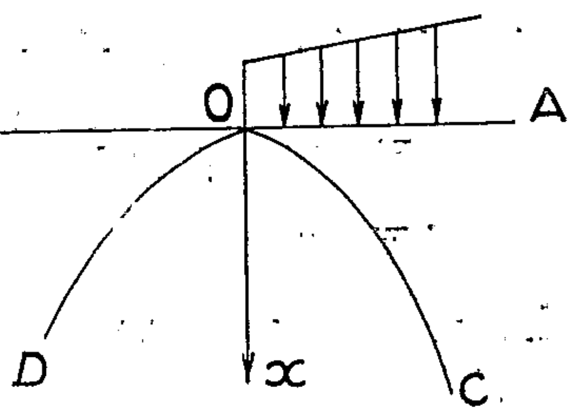


Fig. 3.

3. *Zone* III-COB. — Pour cette zone régulière, nous reprenons x et y comme variables, σ et φ comme fonctions inconnues. φ est connu par les conditions aux limites le long de l'écran. σ se détermine par un dévelop-

pement limité, les dérivées nécessaires étant calculées en utilisant :

a. les conditions aux limites sur OB;

b. l'équation de la caractéristique OD et les valeurs des dérivées en O_2 zone III;

c. les équations de l'équilibre indéfini (1).

On se ramène ainsi à un problème de Cauchy du type III.

L'intérêt de ce calcul réside en ce que les développements limités ci-dessus fournissent d'excellentes approximations de la solution cherchée dans toute la zone utile à l'ingénieur si la répartition des charges sur OA est simple.

Application à un exemple. — Sokolowski [*cf.* (2), p. 52-55] donne la solution numérique en construisant le réseau des caractéristiques point par point, du problème précédent lorsque

$$\beta = -\frac{\pi}{2}, \qquad \rho = 20^\circ, \qquad \varphi(0, y) = 0 \quad \text{pour } y > 0$$

et

$$\sigma_y = 40 + 4y, \qquad \varphi(0, y) = -\frac{\pi}{2} \qquad \text{pour} \quad y < 0.$$

On trouvera dans les tableaux ci-après quelques données numériques de Sokolowski et celles obtenues par notre méthode. On indique pour OC et OD trois points et les valeurs de ξ et η correspondantes (*fig.* 3).

ZONE I : *Détermination de* OC *et des inconnues sur* OC.

x.	y.	y Sokol.	ξ.	ξ Sok.	η.	η Sok.
0,14	0,097	0,10	4,758	4,76	4,784	4,78
0,71	0,466	0,47	4,777	4,78	4,897	4,90
1,42	0,879	0,88	4,802	4,80	5,028	5,03

ZONE II : *Détermination de* OD *et des inconnues sur* OD.

x.	y.	y Sok.	ξ.	ξ Sok.	η.	η Sok.
0,18	−0,253	−0,25	1,664	1,65	4,776	4,77
0,86	−1,16	−1,18	1,826	1,78	4,880	4,85
1,66	−2,18	−2,20	2,006	1,92	5,046	4,94

ZONE III : *Contraintes sur* OB.

x.	y.	ξ.	ξ Sok.	η.	η Sok.
0	−0,50	1,587	1,59	4,729	4,74
0	−2,45	1,495	1,53	4,639	4,67
0	−4,73	1,415	1,46	4,557	4,60

(*) Séance du 19 novembre 1962.

(1) J. KRAVTCHENKO et R. SIBILLE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 79.

(2) V. V. SOKOLOVSKI, *Staties of Soil Media*, Butterworths Scientific Publication, London, 1960.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Grenoble.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Le nouveau coronomètre photoélectrique utilisé à l'Observatoire de Paris.* Note (*) de M. **Pierre Charvin**, présentée par M. André Lallemand.

On décrit le nouveau coronomètre monochromatique construit à l'Observatoire de Paris et notamment utilisé à des mesures de routine en raie λ 5 3o3.

Un coronomètre photoélectrique, de principe semblable à celui de l'appareil imaginé et décrit par Lyot ([1]), a été construit à l'Observatoire de Paris-Meudon. Il est en effet apparu souhaitable de construire une installation permanente permettant la mesure de la raie coronale λ 5 3o3 en utilisant toute la rapidité permise par la puissance de la méthode, et en recherchant la commodité d'emploi nécessaire à un instrument destiné à des mesures de routine.

a. Description. — L'objectif a 14 cm de diamètre et 142 cm de distance focale. Le champ coronal, circulaire, a 1′12″ de diamètre. Il est isolé dans le plan focal par un petit trou mobile autour du centre de l'image du Soleil. Une double réflexion ramène le faisceau dans l'axe. Un monochromateur constitué de deux prismes de Pellin-Broca permet de replier le faisceau de 180° et d'isoler un intervalle spectral d'environ 150 Å afin d'obtenir un système unique de cannelures à la sortie du filtre monochromatique. Ce dernier, déjà décrit ([2]), est suivi du compensateur de polarisation et du polarimètre photoélectrique. Par souci de simplicité, le polarimètre est constitué d'une lame demi-onde tournante, d'un polaroïde et d'un seul photomultiplicateur. Le signal modulé à 114 Hz est ensuite amplifié, redressé à l'aide d'un démodulateur synchrone suivi d'un intégrateur et enfin enregistré.

Les principales différences d'avec la réalisation de Lyot sont les suivantes :

1° Élimination de la lumière diffractée par le bord de l'objectif, ce qui réduit considérablement la brillance parasite dans la majorité des cas. Mesurée à 1 minute d'arc du bord, cette brillance est généralement comprise à Meudon entre 600 et 1 500 millionièmes de celle du centre du disque solaire. Ces valeurs correspondent à l'observation par ciel clair, et par ciel fortement brumeux.

2° Emploi d'un amplificateur et d'un démodulateur très linéaires et de gains très stables, ce qui supprime la nécessité d'étalonnages en cours de mesure.

3° Utilisation d'un plus grand automatisme : rotation commandée du trou explorateur; mesure permanente de la transparence atmosphérique à l'aide d'un photomètre auxiliaire; enregistrement graphique de l'intensité coronale; guidage photoélectrique de l'équatorial.

b. Performances. — Malgré l'emploi d'un polarimètre simplifié, ce qui réduit le rapport signal/bruit théorique d'un facteur $\pi/2\sqrt{2} = 2,2$ par rapport au polarimètre utilisé par Lyot [3], les performances du nouveau coronomètre sont élevées.

L'enregistrement continu de la raie verte à 1 minute d'arc du bord s'effectue maintenant en un peu plus de sept minutes, tout en assurant la même précision qu'auparavant, soit 2 millionièmes environ dans des conditions d'observation courantes. Cette valeur tient compte à la fois

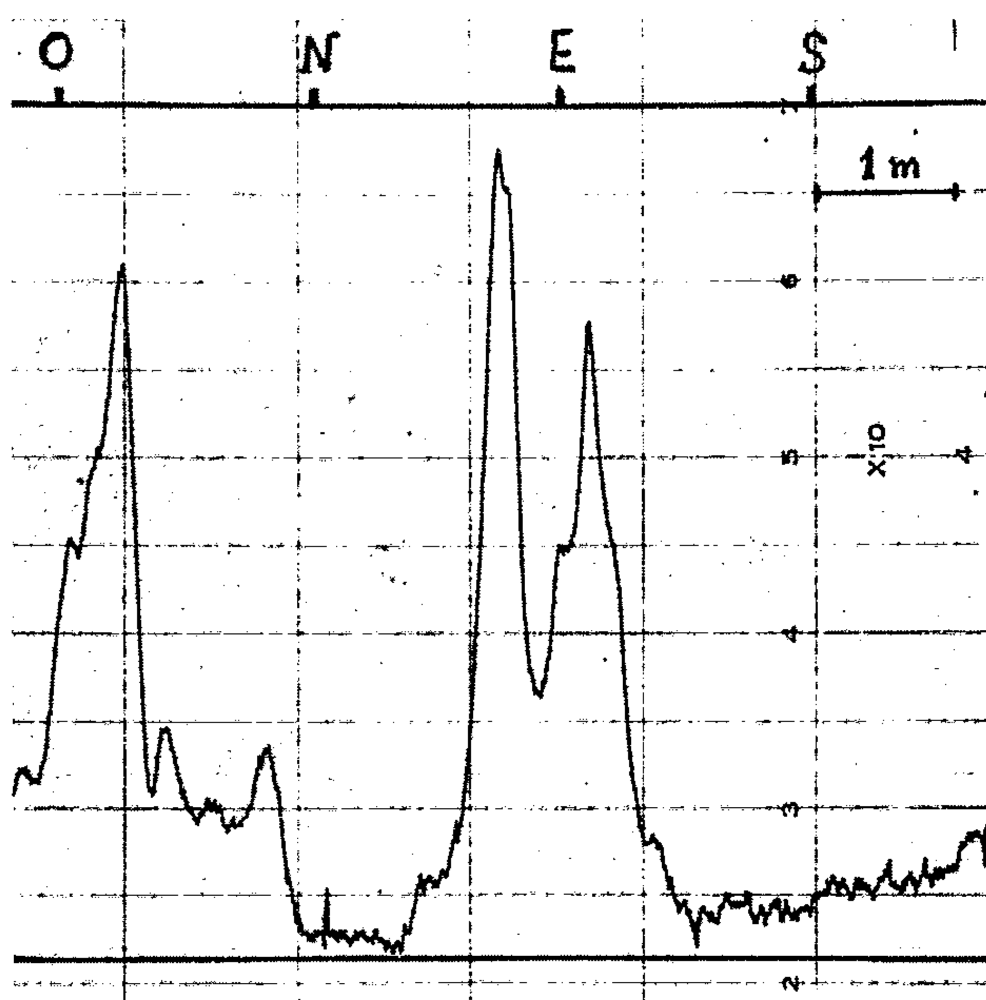


Fig. 1. — Enregistrement automatique de l'intensité de la raie λ 5 303 à 1 minute d'arc du bord, obtenu à Meudon le 7 octobre 1962. Début du tour à 10 h 34 m T. U., fin à 10 h 41 m T. U. Brillance du ciel : 750 millionièmes.

du bruit de fond dû à la lumière diffusée par le ciel et par l'instrument, et de la précision avec laquelle on détermine la petite correction nécessitée par l'effet résiduel des raies photosphériques.

La constante de temps généralement utilisée vaut 2,8 s. Cette valeur assure la précision maximale compatible avec une reproduction fidèle des détails ainsi qu'un espacement des échantillons indépendants un peu inférieur à 5° et donc bien adapté au diamètre du trou explorateur.

c. Mesures systématiques près du bord. — Les enregistrements continus de l'intensité de la raie verte près du bord solaire représentent une part importante des observations effectuées en 1962. Entre juin et octobre, au cours de 47 journées d'observation, 277 tours complets entre 1 et 2 minutes d'arc du bord solaire ont été effectués, sans qu'on épuise d'ailleurs les possibilités de l'appareil. Lors d'un seul après-midi, 22 tours ont

ainsi pu être obtenus, permettant de suivre de manière fine la rotation des petits jets brillants à la base de la couronne et l'évolution intrinsèque de celle-ci durant quelques heures. Plusieurs fois répétées, de telles mesures ont confirmé le fait que l'évolution est en général assez lente. On peut ainsi, malgré certaines différences entre les heures d'observations, obtenir

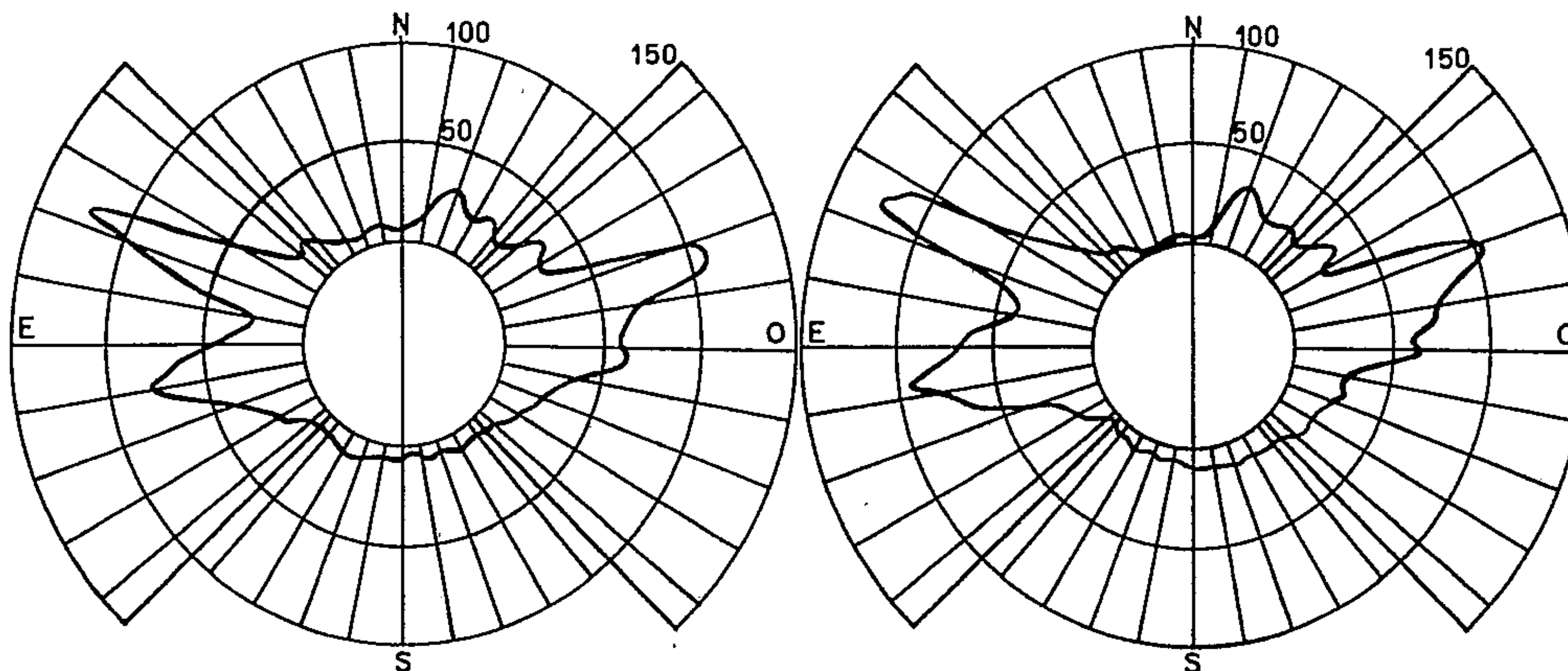


Fig. 2. — Comparaison des mesures visuelles faites le 7 octobre 1962 à l'Observatoire du Pic du Midi (*à gauche*), de 7 h 45 m T. U. à 8 h 35 m T. U. (brillance du ciel : 18 millioniėmes) avec l'enregistrement de la figure 1 (reporté *à droite*). Les intensités de ce dernier enregistrement sont également exprimées dans l'échelle de mesure du Pic du Midi.

de très bonnes corrélations entre les mesures visuelles faites au coronographe du Pic du Midi et les mesures effectuées par le coronomètre à Meudon. Les figures 1 et 2 représentent un tel exemple. Elles montrent clairement que les deux procédés de mesure fournissent des résultats très voisins. Le raccordement des deux échelles peut ainsi s'effectuer sans grande difficulté.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) B. Lyot, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 461.

(2) A. Dollfus, *Revue d'Optique*, 35, 1956, p. 625.

(3) B. Lyot, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 137.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Définition de l'impulsion-énergie gravitationnelle dans une théorie euclidienne du champ de gravitation.* Note (*) de Mme **Marie-Antoinette Tonnelat** et Mlle **Sylvie Lederer**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. *Tenseur métrique et tenseur canonique d'impulsion-énergie.* — A partir d'une densité lagrangienne

$$\mathcal{L}(\psi_{\mu\nu}, \partial_\rho \psi_{\mu\nu}, g_{\mu\nu}, \partial_\rho g_{\mu\nu})$$

formée à l'aide du potentiel de gravitation $\psi_{\mu\nu}$, de la métrique $g_{\mu\nu}$ relative à un espace euclidien $[R^\rho{}_{\mu\nu\sigma}(g) = 0]$ et de leurs dérivées premières, on a obtenu les identités (1)

$$(1) \qquad \sqrt{-g}\,\overset{(m)}{\Sigma}{}_\rho{}^\mu \equiv \sqrt{-g}\,\overset{(c)}{\Sigma}{}_\rho{}^\mu + \lambda\sqrt{-g}\,A^{\mu\nu}\psi_{\rho\nu} + \lambda\,\partial_\sigma \overset{\sigma\mu}{\mathcal{B}_\rho^\nu}$$

$$(2) \qquad \partial_\mu\left(\sqrt{-g}\,\overset{(m)}{\Sigma}{}_\rho{}^\mu\right) \equiv \frac{1}{2}\sqrt{-g}\,\overset{(m)}{\Sigma}{}^{\mu\nu}\,\partial_\rho g_{\mu\nu} - \frac{\lambda\sqrt{-g}}{2}A^{\mu\nu}\,\partial_\rho\psi_{\mu\nu} + \lambda\,\partial_\mu\left(\sqrt{-g}\,A^{\mu\nu}\psi_{\rho\nu}\right)$$

en posant

$$(3) \qquad \sqrt{-g}\,A^{\mu\nu} \equiv \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi_{\mu\nu}}, \qquad \sqrt{-g}\,\overset{(m)}{\Sigma}{}^{\mu\nu} \equiv -\lambda\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial g_{\mu\nu}},$$

$$(4) \qquad \frac{2\sqrt{-g}}{\lambda}\overset{(c)}{\Sigma}{}_\rho{}^\mu \equiv \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\mu g_{\sigma\tau})}\partial_\rho g_{\sigma\tau} + \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\mu\psi_{\sigma\tau})}\partial_\rho\psi_{\sigma\tau} - \delta_\rho^\mu\,\mathcal{L},$$

$$(5) \qquad \overset{\sigma\mu}{\mathcal{B}_\rho^\nu} \equiv \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\sigma\psi_{\mu\nu})}\psi_{\rho\nu} + \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\sigma g_{\mu\nu})}g_{\rho\nu} \equiv -\overset{\mu\sigma}{\mathcal{B}_\rho^\nu},$$

$\overset{(m)}{\Sigma}{}_\rho{}^\mu$ et $\overset{(c)}{\Sigma}{}_\rho{}^\mu$ définissent les tenseurs métrique et canonique d'impulsion-énergie; $A^{\mu\nu} = 0$ les équations du champ dans le vide. En présence de sources matérielles, les équations du champ deviennent

$$(6) \qquad A_{\mu\nu} = \chi\,M_{\mu\nu}$$

et les identités (1) et (2) conduisent alors aux conditions suivantes :

$$(7) \quad \partial_\mu\left(\sqrt{-g}\,\overset{(m)}{\Sigma}{}_\rho{}^\mu\right) = \frac{1}{2}\sqrt{-g}\,\overset{(m)}{\Sigma}{}^{\mu\nu}\partial_\rho g_{\mu\nu} - \frac{\lambda\chi}{2}\sqrt{-g}\,M^{\mu\nu}\,\partial_\rho\psi_{\mu\nu} + \lambda\chi\,\partial_\mu\left(\sqrt{-g}\,M^{\mu\nu}\psi_{\rho\nu}\right),$$

$$(8) \qquad \partial_\mu\left(\sqrt{-g}\,\overset{(c)}{\Sigma}{}_\rho{}^\mu\right) = \frac{1}{2}\sqrt{-g}\,\overset{(m)}{\Sigma}{}^{\mu\nu}\,\partial_\rho g_{\mu\nu} - \frac{\lambda\chi}{2}\sqrt{-g}\,M^{\mu\nu}\,\partial_\rho\psi_{\mu\nu}$$

qui s'écrivent encore

$$(9) \qquad \nabla_\mu\overset{(m)}{\Sigma}{}_\rho{}^\mu = -\frac{\lambda\chi}{2}M^{\mu\nu}\,\partial_\rho\psi_{\mu\nu} + \frac{\lambda\chi}{\sqrt{-g}}\partial_\mu\left(\sqrt{-g}\,M^{\mu\nu}\psi_{\rho\nu}\right),$$

$$(10) \qquad \nabla_\mu\overset{(c)}{\Sigma}{}_\rho{}^\mu = -\frac{\lambda\chi}{2}M^{\mu\nu}\,\partial_\rho\psi_{\mu\nu} + g^{\mu\sigma}\left(\frac{\lambda\chi}{2}M^{\nu\tau}\psi_{\sigma\tau} + \frac{\lambda}{2\sqrt{-g}}\partial_\tau \overset{\tau\nu}{\mathcal{B}_\sigma^\nu}\right)\partial_\rho g_{\mu\nu}$$

2. *Mouvement des particules d'épreuve.* — Le mouvement d'une particule d'épreuve (planète ...) peut se déduire d'une condition de conservation (2)

$$(11) \qquad \nabla_\mu T_\rho{}^\mu \equiv \nabla_\mu(M_\rho{}^\mu + \Sigma_\rho{}^\mu) = 0$$

portant sur l'énergie totale T_ρ^μ. Dans cette expression Σ_ρ^μ, énergie-impulsion du champ de gravitation, peut représenter le tenseur métrique, le tenseur canonique ou toute expression qui diffère de ces tenseurs par un terme $\nabla_\lambda K_\rho^{\lambda\mu}$ dont la divergence est identiquement nulle [3].

En substituant dans (11) l'expression de $\nabla_\mu \Sigma_\rho^\mu$ tirée de (9) ou de (10), on obtient :

a. S'il s'agit du tenseur métrique,

$$(12) \qquad \nabla_\mu M_\rho^\mu = \frac{\lambda\chi}{2} M^{\mu\nu} \partial_\rho \psi_{\mu\nu} - \frac{1}{\sqrt{-g}} \partial_\mu(\sqrt{-g}\,\lambda\chi M^{\mu\nu}\psi_{\rho\nu});$$

b. Si l'on utilise le tenseur canonique,

$$(13) \qquad \nabla_\mu M_\rho^\mu = \frac{\lambda\chi}{2} M^{\mu\nu} \partial_\rho \psi_{\mu\nu} - \frac{\lambda}{2} g^{\mu\sigma} \left(\chi M^{\nu\tau}\psi_{\sigma\tau} + \frac{1}{\sqrt{-g}} \partial_\tau \mathcal{B}_\sigma^{\tau\nu} \right) \partial_\rho g_{\mu\nu}.$$

Dans le premier cas (a), on peut aisément déduire de (12) une équation de continuité et une description satisfaisante du mouvement macroscopique des particules. Posons, en effet,

$$(14) \qquad \overset{*}{g}_{\mu\nu} = g_{\mu\nu} + \lambda\chi\psi_{\mu\nu},$$

$$(15) \qquad \sqrt{-g}\, M^{\mu\nu} = \sqrt{-\overset{*}{g}}\, \overset{*}{M}{}^{\mu\nu}.$$

Les conditions (12) s'écrivent alors

$$(16) \qquad \partial_\mu (\overset{*}{g}_{\nu\rho} \overset{*}{M}{}^{\mu\nu}) = \frac{1}{2} \overset{*}{M}{}^{\mu\nu} \partial_\rho \overset{*}{g}_{\mu\nu} - \overset{*}{g}_{\rho\nu} \overset{*}{M}{}^{\mu\nu} \partial_\mu \log \sqrt{-\overset{*}{g}},$$

c'est-à-dire

$$(17)^* \qquad \overset{*}{\nabla}_\mu (\overset{*}{g}_{\rho\nu} \overset{*}{M}{}^{\mu\nu}) = 0 \quad \text{ou} \quad \overset{*}{\nabla}_\mu \overset{*}{M}{}_\rho^\mu = 0,$$

en désignant par $\overset{*}{\nabla}_\mu$ la dérivation covariante formée avec les symboles $\left\{ {\sigma \atop \mu\nu} \right\}^*$.

Posons

$$(18) \qquad M^{\mu\nu} = \mu_0 c^2 u^\mu u^\nu \qquad (u^\mu u_\mu = g_{\mu\nu} u^\mu u^\nu = 1)$$

et définissons à l'aide de l'invariant

$$(19) \qquad \omega^2 = \overset{*}{g}_{\mu\nu} u^\mu u^\nu,$$

les grandeurs associées

$$(20) \qquad \overset{*}{u}{}^\mu = \frac{u^\mu}{\omega} \qquad (\overset{*}{g}_{\mu\nu} \overset{*}{u}{}^\mu \overset{*}{u}{}^\nu = 1).$$

On obtient, à partir de (15), (18) et (20),

$$(21) \qquad \overset{*}{M}{}^{\mu\nu} = \frac{\sqrt{-g}}{\sqrt{-\overset{*}{g}}} \mu_0 c^2 u^\mu u^\nu = \frac{\sqrt{-g}}{\sqrt{-\overset{*}{g}}} \omega^2 \mu_0 c^2 \overset{*}{u}{}^\mu \overset{*}{u}{}^\nu = \overset{*}{\mu}_0 c^2 \overset{*}{u}{}^\mu \overset{*}{u}{}^\nu,$$

en posant

$$(22) \qquad \sqrt{-\overset{*}{g}}\, \overset{*}{\mu}_0 = \sqrt{-g}\, \mu_0 \omega^2.$$

En développant (16) et en multipliant par $\overset{*}{u}^{\rho}$, il vient après sommation et compte tenu de (20),

$$(23)^* \qquad \partial_\mu \left(\overset{*}{\mu}_0 \sqrt{-\overset{*}{g}}\, \overset{*}{u}^\mu\right) = 0 \qquad \text{ou} \qquad \overset{*}{\nabla}_\mu \left(\overset{*}{\mu}_0\, \overset{*}{u}^\mu\right) = 0$$

et, en portant dans (16),

$$(24)^* \qquad \overset{*}{u}^\mu \partial_\mu (\overset{*}{g}_{\rho\nu} \overset{*}{u}^\nu) = \frac{1}{2} \overset{*}{u}^\mu \overset{*}{u}^\nu \partial_\rho \overset{*}{g}_{\mu\nu} \qquad \text{ou} \qquad \overset{*}{u}^\mu \overset{*}{\nabla}_\mu \overset{*}{u}^\rho = 0.$$

Les équations $(23)^*$ et $(24)^*$ représentent la conservation de la masse et le mouvement d'une particule d'épreuve soumise au potentiel de gravitation $\psi_{\mu\nu}$. Ces équations sont écrites dans un espace de Minkowski rapporté à un système de coordonnées quelconques $[R^\rho{}_{\mu\nu\sigma}(g) = 0]$. Bien entendu, on peut toujours choisir une métrique adaptée $\gamma_{\mu\nu}$: les dérivées ∇_μ sont alors remplacées par les dérivées ordinaires ∂_μ, mais non pas les $\overset{*}{\nabla}_\mu$, qui constituent une notation symbolique et font intervenir les potentiels de gravitation.

Ces conclusions peuvent être rapprochées des résultats obtenus en Relativité générale. Les équations $(17)^*$, $(23)^*$ et $(24)^*$ sont remplacées par les conditions formellement analogues

$$(17) \qquad \nabla_\mu (g_{\nu\rho} M^{\mu\rho}) = 0,$$

$$(23) \qquad \nabla_\mu (\mu u^\mu) = 0 \qquad (g_{\mu\nu} u^\mu u^\nu = 1),$$

$$(24) \qquad u^\mu \nabla_\mu u^\rho = 0.$$

Par contre, aucune condition de ce type ne peut être obtenue à partir du tenseur canonique, c'est-à-dire de relations (10). Dans une théorie enclidienne du champ de gravitation, le mouvement d'une particule d'épreuve ne peut donc être associé à la conservation de la masse et de l'impulsion-énergie qu'en définissant cette dernière au moyen du tenseur métrique, et non du tenseur canonique. Ces résultats rejoignent les critiques de H. Weyl (4) à propos de la théorie de Birkhoff. Ils conduisent à une formulation de type maxwellien et sont tout à fait indépendants de la forme particulière du lagrangien utilisé.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) S. LEDERER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3380. Les notations $\overset{(m)}{t}_\rho{}^\mu$ et $\overset{(c)}{t}_\rho{}^\mu$ sont changées ici en $\overset{(m)}{\Sigma}_\rho{}^\mu$ et $\overset{(c)}{\Sigma}_\rho{}^\mu$; $D^{\mu\nu}$ et $\Phi^{\mu\nu}$ en $A^{\mu\nu}$ et en $\psi^{\mu\nu}$.

(2) M.-A. TONNELAT, Communication au Congrès International de Varsovie; *cf.* aussi : S. MAVRIDÈS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 437.

(3) On symétrise en général le tenseur canonique, en lui ajoutant un terme de divergence nulle en l'absence de sources ($M^{\mu\nu} = 0$). En théorie de Maxwell cette symétrisation conduit au tenseur métrique. L'équivalence n'est évidemment valable qu'en l'absence de sources.

(4) H. WEYL, *Amer. J. Math.*, 30, 1944, p. 591.

(*Service de Théories physiques, Institut Henri Poincaré, Paris.*)

RELATIVITÉ. — *Stabilité infinitésimale des solutions des équations d'Einstein.* Note (*) de M. **Jean Colleau**, transmise par Jean Leray.

Mme E. Blancheton a obtenu un critère de stabilité infinitésimale pour les solutions statiques telles que $g_{00} = 1$ des équations de la Relativité générale du cas extérieur, par l'étude des équations aux variations. Nous obtenons, sous des conditions moins restrictives (solutions stationnaires et certaines solutions non stationnaires), des résultats sur une forme restreinte de stabilité infinitésimale, en se limitant à l'étude de la quantité $h = g^{\rho\sigma}\,\delta\,(g_{\rho\sigma}) = \delta g/g$.

1.*a*. On se propose d'étudier le problème de la stabilité infinitésimale d'une solution du système des équations de la Relativité générale dans le cas extérieur :

$$R_{\alpha\beta} = -\frac{1}{2}\lambda g_{\alpha\beta}, \tag{1}$$

en utilisant les équations aux variations. On désigne par $g_{\alpha\beta}$ le tenseur métrique, du type hyperbolique normal $(+\,-\,-\,-)$, d'une variété différentiable V_4 de classe C^2 et C^4 par morceaux, de dimension 4; $R_{\alpha\beta}$ est le tenseur de Ricci de V_4, défini à partir de la connexion riemannienne $\Gamma^\rho_{\alpha\beta}$:

$$R_{\alpha\beta} = R_{\alpha}{}^{\rho}{}_{\rho\beta} = \partial_\rho \Gamma^\rho_{\alpha\beta} - \partial_\beta \Gamma^\rho_{\alpha\rho} + \Gamma^\rho_{\sigma\rho}\Gamma^\sigma_{\alpha\beta} - \Gamma^\rho_{\sigma\beta}\Gamma^\sigma_{\alpha\rho}$$

et λ est la constante cosmologique.

Considérons une deuxième variété riemannienne V'_4, de dimension 4, de classe C^2 et C^4 par morceaux, de métrique hyperbolique normale $g'_{\alpha\beta}$, et telle qu'il existe un homéomorphisme différentiable entre V_4 et V'_4. En utilisant la correspondance entre les points de V_4 et V'_4, ainsi que la correspondance entre les espaces vectoriels tangents, définies à partir de cet homéomorphisme, on forme la différence

$$g'_{\alpha\beta} - g_{\alpha\beta} = \delta(g_{\alpha\beta}) = h_{\alpha\beta}.$$

On pose en outre

$$h = h^\rho_\rho = g^{\rho\sigma} h_{\rho\sigma} = \frac{\delta g}{g}; \qquad k_\alpha = \nabla_\rho h^\rho_\alpha - \frac{1}{2}\partial_\alpha h.$$

$\Gamma'^\rho_{\alpha\beta}$ désignant la connexion de V_4 définie à partir de la connexion riemannienne de V'_4, par l'homéomorphisme entre V_4 et V'_4, la différence

$$\Gamma'^\rho_{\alpha\beta} - \Gamma^\rho_{\alpha\beta} = \delta(\Gamma^\rho_{\alpha\beta}) = X^\rho_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(\nabla_\alpha h^\rho_\beta + \nabla_\beta h^\rho_\alpha - \nabla^\rho h_{\alpha\beta}\right)$$

définit sur V_4 un champ tensoriel d'ordre 3; on en déduit

$$\delta(R_{\alpha\beta}) = R'_{\alpha\beta} - R_{\alpha\beta} = \nabla_\rho X^\rho_{\alpha\beta} - \nabla_\beta X^\rho_{\alpha\rho}.$$

b. Le champ tensoriel $h_{\alpha\beta}$ sera astreint à satisfaire au système des équations aux variations relatif à la solution $g_{\alpha\beta}$ du système (1) :

$$(2)\qquad \delta(R_{\alpha\beta}) = -\frac{1}{2}\lambda\delta(g_{\alpha\beta}) \qquad \text{soit} \quad \nabla_\rho X^\rho_{\alpha\beta} - \nabla_\beta X^\rho_{\alpha\rho} = -\frac{1}{2}\lambda h_{\alpha\beta}.$$

Nous allons obtenir un résultat partiel de stabilité, par la considération du scalaire h :

$$g^{\alpha\beta}\,\delta(R_{\alpha\beta}) = \nabla_\alpha(g^{\rho\sigma}X^\alpha_{\rho\sigma} - g^{\alpha\rho}X^\sigma_{\rho\sigma}) = \nabla_\alpha k^\alpha - \frac{1}{2}\Box h.$$

On déduit ainsi du système (2), par contraction, l'équation

$$(3)\qquad \Box h - \lambda h - 2\nabla_\rho k^\rho = 0.$$

Il est possible ([1]), par une modification infinitésimale des coordonnées sur V'_4, d'annuler le vecteur k_α (transformation de jauge), de telle sorte que (3) se réduise à

$$(4)\qquad \Box h - \lambda h = 0.$$

Cette équation équivaut à un système de la forme

$$(5)\qquad \begin{cases} \partial_0 h = l, \\ \partial_0 l = P(x^0, x^i, h, l, \partial_i h, \partial_i l, \partial^{(2)}_{ij} h). \end{cases}$$

Nous dirons que la métrique $g_{\alpha\beta}$, solution de (1) possède le caractère de « stabilité infinitésimale en h », si la solution nulle de (5) [déduit du système (2) des équations aux variations correspondantes], est stable au sens de Liapounoff ([2]), pour une norme (ou semi-norme), définie sur l'espace vectoriel des applications F_{x^0} :

$$(x^1, x^2, x^3) \xrightarrow{F_{x^0}} \begin{cases} h(x^0; x^1, x^2, x^3), \\ l(x^0; x^1, x^2, x^3). \end{cases}$$

2. La considération de l'intégrale de l'énergie nous fournit un résultat.

a. Nous supposons qu'il existe sur V_4 un système de coordonnées globales tel que les lignes coordonnées relatives à x^0 soient orientées dans le temps, et que les hypersurfaces x^0 = Cte soient orientées dans l'espace ($g^{00} > 0$, et $g^{ij}X_iX_j$ forme quadratique définie négative).

Si l'on munit chaque section d'espace W_3 (x^0 = Cte) de la métrique γ_{ij} induite par son plongement dans V_4 ($\gamma_{ij} = g_{ij}$), le rapport entre les éléments de volume respectifs $\sqrt{|\gamma|}$ et $\sqrt{|g|}$ de W_3 et de V_4 est

$$\sqrt{|\gamma|} = \sqrt{|g|}\,\sqrt{g^{00}} = \frac{\sqrt{|g|}}{V}, \qquad \text{avec} \quad \gamma = |\gamma_{ij}| \qquad \text{et} \qquad g = |g_{\alpha\beta}|.$$

b. Le dalembertien d'un champ scalaire h peut s'écrire :

$$\Box h = \frac{1}{\sqrt{|g|}}\partial_\alpha(g^{\alpha\beta}\,\partial_\beta h\sqrt{|g|}) = \frac{1}{V\sqrt{|\gamma|}}\partial_0(g^{0\beta}\,\partial_\beta h\sqrt{|g|}) + \frac{1}{V\sqrt{|\gamma|}}\partial_i(V g^{i\beta}\,\partial_\beta h\sqrt{|\gamma|}).$$

En multipliant cette expression par $V\partial_0 h$, il vient

$$V\partial_0 h[\square h - \lambda h] = \frac{1}{\sqrt{|\gamma|}}\partial_0(g^{0\beta}\sqrt{|g|})\partial_0 h\,\partial_\beta h + Vg^{0\beta}\partial_0 h\,\partial^{(2)}_{0\beta}h$$
$$+ \frac{1}{\sqrt{|\gamma|}}\partial_i(V\partial_0 h g^{i\beta}\partial_\beta h\sqrt{|\gamma|}) - Vg^{i\beta}\partial_\beta h\,\partial^{(2)}_{i0}h - V\lambda h\,\partial_0 h.$$

Les calculs conduisent finalement à

$$V\partial_0 h[\square h - \lambda h] = \frac{1}{\sqrt{|\gamma|}}\partial_i(p^i\sqrt{|\gamma|}) + \frac{1}{2\sqrt{|\gamma|}}\partial_0\{V\sqrt{|\gamma|}[g^{00}(\partial_0 h)^2 - g^{ij}\partial_i h\,\partial_j h - \lambda h^2]\}$$
$$+ \frac{1}{2\sqrt{|\gamma|}}[\partial_0(g^{\alpha\beta}\sqrt{|g|})\partial_\alpha h\,\partial_\beta h + \partial_0(\sqrt{|g|})\lambda h^2],$$

où

$$p^i = Vg^{i\beta}\partial_\beta h\,\partial_0 h.$$

c. En multipliant cette quantité par l'élément de volume d'une section d'espace W_3 :

$$d\tau = \sqrt{|\gamma|}\,dx^1\,dx^2\,dx^3$$

et en l'intégrant sur toute cette section d'espace, on obtient une intégrale I, qui est nulle en vertu de (4). Elle se décompose en trois parties soit I_1, I_2, I_3 respectivement

$$I = \int_{W_3}\partial_i(p^i\sqrt{|\gamma|})\,dx^1\,dx^2\,dx^3$$
$$+\int_{W_3}\frac{1}{2}\partial_0\{V\sqrt{|\gamma|}[g^{00}(\partial_0 h)^2 - g^{ij}\partial_i h\,\partial_j h - \lambda h^2]\}\,dx^1\,dx^2\,dx^3$$
$$+\int_{W_3}\frac{1}{2}[\partial_0(g^{\alpha\beta}\sqrt{|g|})\partial_\alpha h\,\partial_\beta h + \lambda\,\partial_0(\sqrt{|g|})h^2]\,dx^1\,dx^2\,dx^3.$$

d. L'intégrale I_1 se transforme au moyen de la formule de Stokes : elle est égale au flux du champ vectoriel spatial p^i traversant le bord de W_3, et s'annule dans l'un ou l'autre des deux cas suivants :

1° les sections d'espace W_3 sont compactes;

2° les sections d'espace W_3 ont un domaine à l'infini; les composantes du tenseur métrique restent bornées sur W_3; en désignant par r la distance du point (x^1, x^2, x^3) de W_3 à un point choisi (a^1, a^2, a^3), la fonction $h(x^0; x^1, x^2, x^3)$ est telle que les quantités $r\partial_\alpha h$ tendent uniformément vers zéro quand r augmente indéfiniment.

e. La seconde s'écrit

$$I_2 = \partial_0\int_{W_3}\frac{V}{2}[g^{00}(\partial_0 h)^2 - g^{ij}\partial_i h\,\partial_j h - \lambda h^2]\,d\tau = \partial_0[N(h)]$$

et introduit donc une quantité $N(h)$ qui définit, lorsque $\lambda < 0$, la norme de h du paragraphe 1 *b*, et peut être considérée comme semi-norme lorsque $\lambda = 0$. Nous supposerons désormais $\lambda \leqq 0$.

f. L'intégrale I_3 fait apparaître une forme quadratique de h et de ses quatre dérivées partielles premières, soit $\Phi(h, \partial_\alpha h)$. Cette forme est identiquement nulle si et seulement si toutes les composantes $g^{\alpha\beta}$ sont indépendantes de x^0.

3. On obtient donc, sous les hypothèses faites aux paragraphes $2a$ et $2d$, et pour $\lambda \leqq 0$, les résultats suivants :

a. Si la métrique de V_4 est stationnaire, les coordonnées étant choisies adaptées, $I_3 = 0$, et il reste

$$I_2 = 0, \qquad \text{soit} \quad N(h) = \text{Cte}.$$

On obtient un théorème de stabilité infinitésimale en h, relativement à la norme (ou semi-norme) $N(h)$ des solutions stationnaires des équations de la Relativité générale du cas extérieur.

b. Dans les cas non stationnaires, on obtient

$$\partial_0[N(h)] = -I_3.$$

On peut en tirer une conclusion de stabilité si la forme quadratique $\Phi(h, \partial_\alpha h)$ a un signe déterminé :

— il y aura stabilité pour $x^0 > 0$ si elle est positive ou nulle, c'est-à-dire si :

$$\partial_0(g^{\alpha\beta}\sqrt{|g|}) \quad \text{est une forme positive ou nulle,}$$
$$\partial_0(\sqrt{|g|}) \leqq 0 \qquad (\text{pour le cas } \lambda < 0 \text{ seulement});$$

— il y aura de même stabilité pour $x^0 < 0$ si elle est négative ou nulle.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) *Cf.* E. Blancheton, *Thèse*, chap. I, § 2 et 3; *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 284 et A. Lichnerowicz, *Propagateurs et commutateurs en Relativité générale*, § 21 (*Publications Mathématiques I. H. E. S.*, N° 10, 1961).

(2) On trouvera des définitions comparables pour la stabilité infinitésimale complète dans E. Blancheton, *Thèse*, chap. III, § 5-1.

MÉTROLOGIE. — *Étude d'une microbalance pour ultra-vide*. Note (*) de M. **Jean Gouault**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Une étude théorique des problèmes de fonctionnement, de sensibilité et de stabilité est entreprise au sujet d'une microbalance pour ultra-vide à fil de torsion en tungstène et à compensation électronique asservie qu'on se propose de réaliser en vue de déterminer des forces (poids, forces de pression, forces magnétiques) de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} dynes qui concernent les couches minces (¹).

Des essais et des réalisations effectués dans divers laboratoires américains et allemands (²), il nous est apparu qu'un appareil à base de quartz, de platine et de tungstène supportant sans dommage des températures de 400°C pendant les étuvages prolongés nécessités par l'obtention de l'ultra-vide nous donnerait satisfaction (*fig.* 1).

1 : Fil de torsion en tungstène de 0,02 à 0,03 mm de diamètre; 2 : Fléau en quartz $1\ g = 6$ cm; $\varnothing = 1{,}5$ mm; 3 : Miroir de mise en position; 4 : Fil de suspension en quartz; 5 : Plateau de réception de l'évaporant en mica; 6 : Plaque de platine irridié portée au potentiel V variable; 7 : Armatures en platine irridié portées respectivement aux potentiels constants V_1 et V_2; 8 : Roue ferromagnétique d'équilibrage; 9 : Curseur de réglage; 10 : Plaque de platine placée perpendiculairement à un champ magnétique; 11 : Ressort de tension en quartz; 12 : Support en quartz.

Fonctionnement (*fig.* 2). — La microbalance est utilisée en appareil de zéro. A vide (en l'absence de charge sur le plateau 5), la plaque 6 doit être portée à un potentiel égal à celui qu'elle prendrait par influence si elle était isolée. Dans le cas où elle se trouve placée à égale distance des armatures 7, son potentiel doit être égal à $V_0 = (V_1 + V_2)/2$.

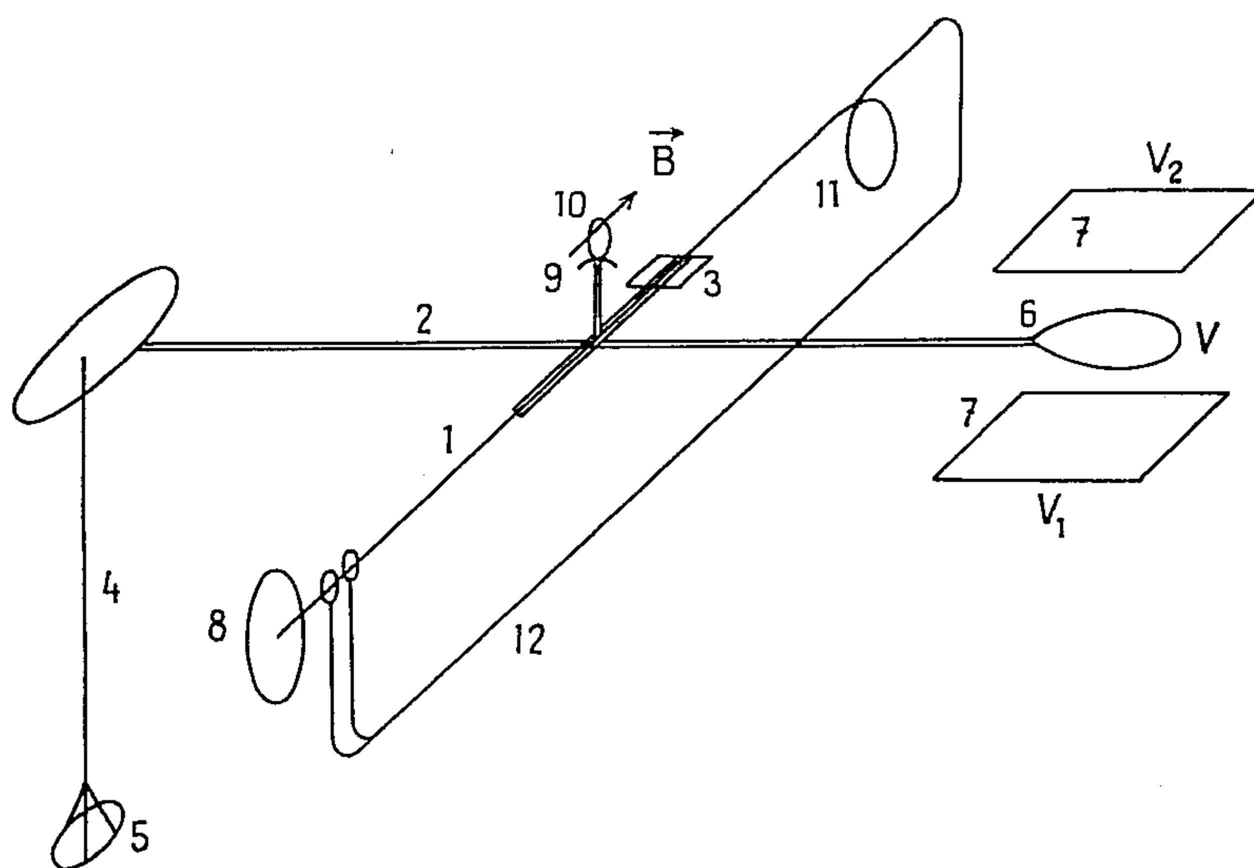


Fig. 1.

Soient M la masse du fléau, m' celle du plateau en l'absence de charge : le poids du fléau est appliqué en G et celui du plateau en O_1. La torsion du fil de tungstène est θ_0 pour maintenir le fléau horizontal.

$$m'gl_1 - Mga - k\theta_0 = 0 \qquad (k, \text{ constante de torsion}).$$

la roue d'équilibrage a pour rôle de réaliser cette valeur de θ_0.

En charge (lorsqu'une masse m est déposée sur le plateau 5), l'équilibre est maintenu par l'action compensatrice de la résultante F_z des forces électrostatiques s'exerçant sur la plaque 6 en la portant à un potentiel judicieux $V = V_0 + \Delta V_0$.

Nous avons la relation

$$mgl_1 + F_z l_2 = 0 \quad \text{et} \quad F_z = -\frac{mgl_1}{l_2}, \quad \Delta V_0 = -\frac{mgl_1 e^2}{4\varepsilon_0 S(V_1 - V_2) l_2} \quad (S, \text{ surface de } 6).$$

Un servomécanisme qu'on décrira ultérieurement délivre cette tension V.

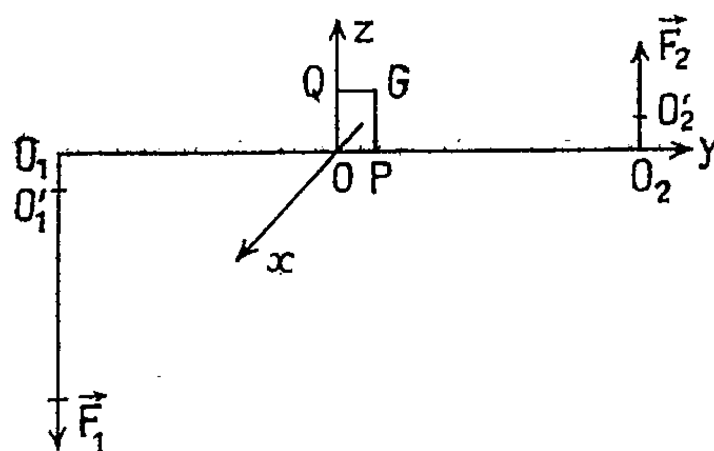


Fig. 2.

Calcul de la sensibilité.

$$OP = a; \quad OQ = b; \quad OO_1 = l_1; \quad OO_2 = l_2; \quad O_1O'_1 = z_1; \quad O_2O'_2 = z_2;$$
$$F_1 = (m' + m)g; \quad F_2 = |F_z| \quad (\text{force électrostatique}).$$

Dans la position horizontale d'équilibre nous avons

$$(m + m')gl_1 - Mga + F_z l_2 - k\theta_0 = 0.$$

Sous l'action d'une surcharge dm, le fléau subit une déviation $d\theta$. La relation d'équilibre devient

$$(m + m' + dm)g(l_1 \cos d\theta + z_1 \sin d\theta) - Mg(a \cos\theta - b \sin d\theta)$$
$$+ (F_z + dF_z)(l_2 \cos d\theta - z_2 \sin d\theta) - k(\theta_0 + d\theta) = 0,$$

en négligeant les termes du second ordre : il vient

$$\sigma = \frac{d\theta}{dm} = \frac{gl_1}{k - Mgb - \frac{4\varepsilon_0 S}{e^3}\left[(V_1 - V_2)^2 + 4\Delta V_0^2\right]l_2^2 - g\left[m\left(z_1 + \frac{l_1}{l_2} z_2\right) + m' z_1\right]}.$$

Interprétation. — *Sensibilité.* — On peut agir sur la sensibilité (donc sur la précision de pesée), pour une balance de construction donnée en faisant varier Mga, par le déplacement d'un curseur (opération délicate); $V_1 - V_2$ par modification de la différence de potentiel appliquée entre les armatures 7. (Opération aisée qui peut s'opérer à l'extérieur de l'enceinte dans laquelle se trouve la microbalance.)

Influence de la charge sur σ. — Une augmentation de m agit sur σ de diverses façons :

a. l'augmentation du terme $4\,\varepsilon_0\,S\,\Delta V_0^2\,l_2^2/e^3$ qui en résulte, se retranchant de k dans le dénominateur de σ, fait croître σ;

b. la diminution du terme Mgb par suite de l'abaissement du centre de gravité consécutif à la flexion du fléau fait décroître σ;

c. la variation de $mg[z_1 + (l_1/l_2)\,z_2]$ fait croître ou décroître σ selon que $z_1 + (l_1/l_2)\,z_2$ est positif ou négatif. Les calculs numériques montrent qu'il est possible de prévoir une précision de 10^{-8} g. Si le minimum de déviation repérable est $d\theta_{\min}$, la « précision de pesée » s'exprime par

$$\Gamma = \frac{d\theta_{\min}}{\sigma} = d\theta_{\min}\frac{dm}{d\theta}$$

Stabilité. — La stabilité de la balance considérée seule est assurée pour la position horizontale d'équilibre si

$$k > Mgb + \frac{4\varepsilon_0 S}{e^3}[(V_1 - V_2)^2 + 4\,\Delta V_0^2]\,l_2^2 + g\left[m\left(z_1 + \frac{l_1}{l_2}z_2\right) + m' z_1\right]$$

en conséquence, avant le dépôt de m, il faut s'assurer une certaine marge de stabilité parce qu'au cours de la charge interviendront le terme ΔV_0^2 et le terme en m.

N. B. — Lorsque le fléau fait l'angle θ petit avec la position horizontale, le fil supportant le plateau n'est pas rigoureusement vertical s'il est soudé à l'extrémité du fléau directement ou par l'intermédiaire d'un fil de torsion disposé horizontalement.

On peut montrer que l'écart (Y_0) de l'extrémité du fil de suspension avec la verticale est

$$h\theta \qquad \left(h = \frac{a'c}{c + a'F_1}\right), \qquad a' = \frac{(\pi r^4 E)^{\frac{1}{2}}}{2F_1},$$

c, constante de torsion; $F_1 = (m + m')\,g$; E, module de Young du fil de suspension; r, rayon du fil. Dans l'expression du dénominateur de σ vient s'ajouter $(m + m')\,g\,h$, ce qui diminue la sensibilité.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) A. BLANC-LAPIERRE et PERROT, *Conductibilité électrique des lames métalliques minces* (*Mémor. Sc. phys.*, 57, 1954); A. COLOMBANI, *Propriétés magnétiques des lames métalliques minces* (*Mémor. Sc. phys.*, 58, 1955).

(2) K. BEHRNDT, *Z. Angew. Phys.*, 8, 1956, p. 453; CUNNINGHAM, *Nucl.*, 5, novembre 1949, p. 62; P. L. KIRK et R. GRAIG, *Rev. Sc. Instrum.*, 19, 1948, p. 77; H. MAYER, W. SCHOEN et D. STRUNKEL, 1960 *seventh National Symposium on Vacuum technology transactions*, Pergamon Press, 1961, p. 279; NIEDERMAYER et W. SCHROEN, *Neue Torsions mikrowaagen für das Höchstvakuum-Vakuum Technick*, mars 1962, p. 30.

(*Institut de Chimie* et *Laboratoire des couches minces de la Faculté des Sciences de Rouen.*)

CHALEUR. — *Influence de l'état de surface sur le rayonnement thermique d'un métal.* Note (*) de MM. **Daniel Paulmier** et **Jean Gosse**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le but de cette Note est de montrer comment il est possible de relier le facteur d'émission thermique directement mesurable au facteur d'émission réel d'un métal, la différence entre les deux valeurs étant imputable à la rugosité de la surface. Nous admettrons pour cela que les flux énergétiques émis et réfléchis se répartissent suivant la loi de Lambert, et que les absorptions et les réflexions ne sont pas sélectives.

Considérons la surface réelle S_1 de l'échantillon métallique de température T et la surface fictive S_0 qui représente l'aire apparente, c'est-à-dire qui ne tient pas compte de la rugosité. Soit ε le facteur d'émission totale du métal parfaitement poli; le flux émis par la surface S_1 vers l'extérieur, donc qui traverse S_0, est donné par l'expression

$$\varphi_{1\to 0}=\iint_{S_1}\iint_{S_0}\frac{\varepsilon\sigma T^4\,dS_1\,dS_0\cos\gamma_1\cos\gamma_0}{\pi r^2},$$

où dS_1 et dS_0 représentent deux éléments des surfaces S_1 et S_0, γ_1 et γ_0 les angles de leur normale avec le segment de droite joignant leur centre et r la longueur de ce segment. La surface obéissant à la loi de Lambert, l'expression du flux devient

$$(1)\qquad \varphi_{1\to 0}=\varepsilon\sigma T^4\iint_{S_1}\iint_{S_0}\frac{dS_1\,dS_0\cos\gamma_1\cos\gamma_0}{\pi r^2}.$$

En posant égal à $S_1 f_{10}$ l'intégrale caractéristique de la forme de la surface S_1, on obtient (1)

$$\varphi_{1\to 0}=\varepsilon\sigma T^4 S_1 f_{10}.$$

Le facteur f_{10} représente la fraction de l'énergie totale rayonnée par la surface S_1 vers l'extérieur, c'est-à-dire l'énergie qui traverse la surface fictive S_0. Si l'on désigne par f_{11} la fraction d'énergie émise par la surface S_1 et tombant sur celle-ci, nous avons la relation évidente

$$f_{11}+f_{10}=1.$$

La symétrie d'écriture du groupement sous le signe somme dans la relation (1) conduit à

$$S_1 f_{10}=S_0 f_{01}.$$

Pour évaluer f_{01} il suffit de considérer un instant S_0 comme une surface plane qui rayonnerait vers S_1, avec $f_{00}=0$ et $f_{01}=1$. On en déduit la valeur $f_{10}=S_0/S_1$, uniquement liée au rapport des surfaces puisqu'on a supposé que le rayonnement suit la loi de Lambert.

La figure 1 schématise le partage du flux $\Phi_1 = \varepsilon\sigma T^4 S_1$ émis par la surface S_1. Le flux $\varphi_{1\to 0} = \varepsilon\sigma T^4 S_1 f_{10}$ traverse directement la surface S_0; le reste, soit $\varepsilon\sigma T^4 S_1 f_{11}$, frappe la surface S_1 sur laquelle la quantité $\varepsilon\sigma T^4 S_1 f_{11}(1-\varepsilon)$ se réfléchit une première fois. La fraction $\varepsilon\sigma T^4 S_1 f_{11}(1-\varepsilon) f_{10}$ traverse la surface S_0, tandis que le reste, soit $\varepsilon\sigma T^4 S_1 f_{11}^2 (1-\varepsilon)$ retombe sur S_1 une seconde fois; la quantité $\varepsilon\sigma T^4 S_1 f_{11}^2 (1-\varepsilon)^2$ s'y réfléchit et la fraction $\varepsilon\sigma T^4 S_1 f_{11}^2 (1-\varepsilon)^2 f_{10}$ s'échappe par S_0, etc. Ainsi, par une méthode qui s'apparente à celle utilisée dans d'autres cas [2] on obtient la valeur du flux total traversant la surface S_0 du fait de l'émission directe et des réflexions multiples :

$$\Phi_{1\to 0} = \varepsilon\sigma T^4 S_1 f_{10}[1 + f_{11}(1-\varepsilon) + f_{11}^2(1-\varepsilon)^2 + \ldots]. \tag{2}$$

Nous avons supposé implicitement que le flux réfléchi par la totalité de la surface S_1 sur elle-même y est uniformément réparti. Cette hypothèse

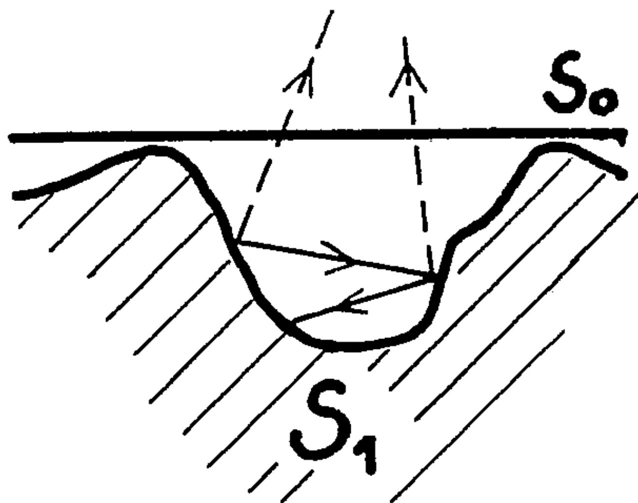


Fig. 1.

nécessaire pour traiter les réflexions comme l'émission propre en ce qui concerne l'estimation des énergies qui traversent S_0, se trouvera justifiée *a posteriori* par l'expérience dans le cas considéré.

La relation (2) montre que $\Phi_{1\to 0}$ est la somme d'une série géométrique qui, si l'on remplace f_{11} par sa valeur $1 - (S_0/S_1)$, est égale à

$$\Phi_{1\to 0} = \frac{\varepsilon\sigma T^4 S_1 f_{10}}{1 - \left(1 - \frac{S_0}{S_1}\right)(1-\varepsilon)}. \tag{3}$$

En pratique lorsqu'on mesure expérimentalement le flux d'énergie rayonnée par une surface, on ne considère que la surface apparente en faisant abstraction des microrugosités toujours difficiles à apprécier; par suite, on écrit

$$\Phi_{1\to 0} = \varepsilon'\sigma T^4 S_0.$$

Les deux expressions de $\Phi_{1\to 0}$ permettent de définir le facteur d'émission ε' qui est en fait un facteur apparent et

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + \frac{S_0}{S_1}(1-\varepsilon)}. \tag{4}$$

Cette relation montre que l'écart relatif $(\varepsilon' - \varepsilon)/\varepsilon$ tend vers $(S_1 - S_0)/S_0$ lorsque ε tend vers zéro, mais il est négligeable pour les surfaces à facteur d'émission élevé. Plus les anfractuosités accroissent la surface émettrice, plus la valeur de ε' s'écarte de celle de ε, ce qui explique les différences observées entre les expérimentateurs ([3]). Précisons ici que cette conclusion concerne aussi bien le rayonnement monochromatique que le rayonnement total.

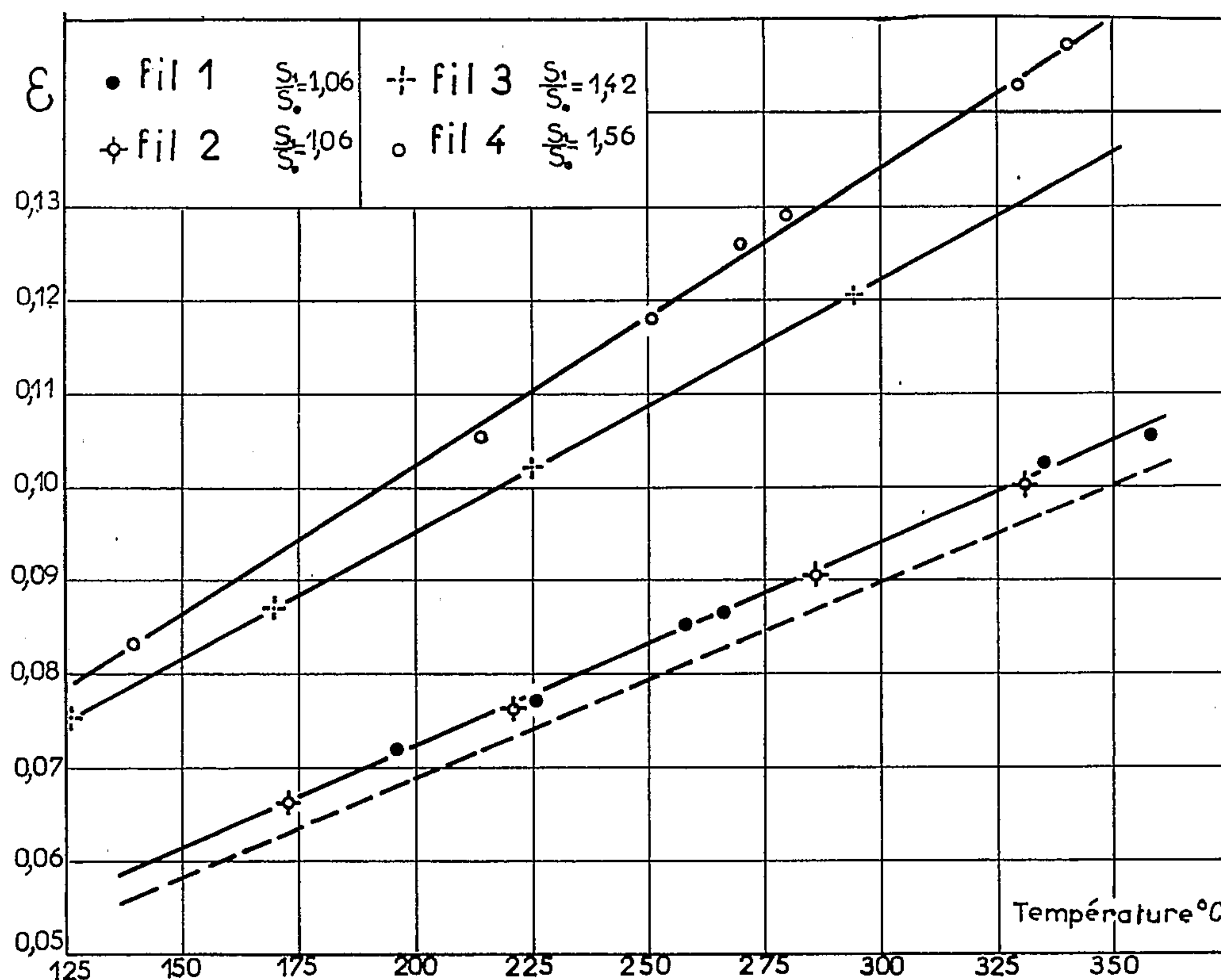


Fig. 2.

Nous avons entrepris une étude expérimentale dans le but de vérifier le bien-fondé de nos hypothèses. Des états de surfaces très différents ont été obtenus grâce au polissage ou dépolissage électrolytiques et au procédé de sublimation. Les mesures de surfaces réelles ont été effectuées par microphotographie en interférométrie différentielle. La figure 2 représente la variation du facteur d'émission totale pour quatre fils de nickel différemment rugueux dans l'intervalle de température 150-350°C. On voit que, pour une température donnée, le facteur d'émission croît en fonction de S_1/S_0. Les fils 1 et 2 correspondent à une même valeur du rapport S_1/S_0 avec des formes de rugosité complètement différentes (joints de grains dans un cas, piqûres dans l'autre), ce qui montre bien que seul le rapport des surfaces intervient. La relation (4) appliquée à nos mesures

permet de déduire à 2 % près le facteur d'émission réel du nickel et sa variation en fonction de la température est représentée par la courbe en trait pointillé.

L'expérience vérifie convenablement le schéma théorique proposé dans cette Note. Elle suggère aussi une méthode de détermination de l'accroissement de surface dû aux rugosités : si la valeur ε est connue, la mesure de ε' permet d'atteindre la valeur du rapport S_1/S_0. Cette méthode n'est valable que dans le cas de microrugosités, c'est-à-dire tant que les anfractuosités ne se comportent pas comme de véritables corps noirs. Cette restriction ne diminue pas l'intérêt de ce nouveau procédé, puisqu'il est efficace là où la méthode par adsorption (4) devient inopérante.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) MC ADAMS, *Transmission de la chaleur*, Dunod, 2e éd., 1961.

(2) RIBAUD et BRUN, *Transmission de la chaleur, le rayonnement thermique*, Sennac, 1948.

(3) SINGHAM, *Int. J. of heat and mass transfer*, 5, 1962, p. 67.

(4) DUVAL, *Ann. Chim.*, 10, 1955, p. 903.

(*École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Nancy.*)

CALORIMÉTRIE. — *Utilisation des thermogrammes en calorimétrie.* Note de M. **Louis Sicard**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les thermogrammes peuvent être interprétés de plusieurs manières. A haute température, bien que l'appareil de mesure soit souvent du type à conduction, le choix de la méthode dépend principalement des conditions expérimentales.

Dans le domaine de température jusqu'à 1500°C environ, on utilise des dispositifs calorimétriques qui sont le siège de phénomènes de conduction thermique en phase solide, type à conduction d'après Calvet [1]. L'ensemble étant ainsi constitué sans solution de continuité, la quantité de chaleur se déduit des thermogrammes à partir de différents éléments géométriques.

1. *Aire du thermogramme.* — On admet que les surfaces isothermes possèdent des trajectoires orthogonales fixes. Le long d'un tube de force le flux calorifique est identique si les températures initiale et finale sont égales.

Désignons par K le coefficient de conductivité thermique, supposé indépendant de la température, $d\sigma$ l'élément d'aire de la section droite du tube de force, s son abscisse curviligne, θ la température, t le temps, Q la quantité de chaleur, E la durée de l'expérience :

$$\frac{dQ}{d\sigma} = K\int_{(E)} \frac{\partial\theta}{\partial s}\,dt,$$

$dQ/d\sigma$ est indépendant de s, intégrons entre les abscisses s_1 et s_2 du tube de force :

$$\frac{dQ}{d\sigma}(s_2 - s_1) = K\int_{(E)} (\theta_2 - \theta_1)\,dt.$$

Le flux est proportionnel à l'aire de la courbe de température différentielle. Cette mesure devient imprécise si le zéro est instable ou encore si le retour à l'équilibre, qui est généralement asymptotique, a une convergence trop lente.

2. *Hauteur de pic corrigée.* — Dans les conditions habituelles des mesures calorimétriques on interpole les parties extrêmes du thermogramme. Si les pertes thermiques sont réduites, l'approximation linéaire conduit à d'excellents résultats [2]. Cette méthode est inapplicable si les fuites deviennent importantes.

3. *Hauteur de pic.* — La justification de cette méthode exige une étude plus détaillée des échanges thermiques et l'adoption de quelques approximations. On suppose l'ensemble solide constitué à l'instant origine d'un corps échantillon porté à une température uniforme c différente de

l'ambiance prise pour origine, entouré d'un milieu (calorimètre) de mêmes caractéristiques thermiques. Il s'agit donc d'un choc thermique au sein d'un solide. Dans le cas d'une répartition linéaire soit $(-a, a)$ l'espace échantillon. La température θ en un point d'abscisse x du calorimètre est donnée par

$$\theta = \frac{c}{2\sqrt{\pi D t}} \int_{-a}^{+a} e^{-\frac{(x+\lambda)^2}{4Dt}} d\lambda,$$

où D est la diffusivité et λ une variable d'intégration ([3]). Le maximum de θ à l'abscisse $x > a$ est un nombre θ_m indépendant de D et fonction linéaire de c. Dans le cas particulier de a petit, on trouve

$$\theta_m \# \frac{2ac}{x\sqrt{2\pi e}}.$$

Dans le cas d'une répartition à symétrie cylindrique, soit r_0 le rayon de l'échantillon. Le calcul complet est relativement simple ([4]) ; nous nous bornerons ici au cas où r_0 est petit :

$$\theta = \frac{r_0^2 c}{4Dt} e^{-\frac{r^2}{4Dt}}.$$

Le maximum de θ à l'abscisse radiale r est

$$\theta_m = \frac{c r_0^2}{e r^2}.$$

Dans les deux cas ci-dessus la température maximale ou hauteur de pic est indépendante de la diffusivité et proportionnelle à la quantité de chaleur apportée par l'échantillon

(*) Séance du 2 janvier 1963.

([1]) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie. Applications physicochimiques et biologiques*, 1re éd., Masson, Paris, 1956.

([2]) E. Brun, *Les chaleurs spécifiques* (réédition) Armand Colin, Paris, 1949.

([3]) P. Vernotte, *Publ. scient. et tech. Min. Air*, n° 379.

([4]) Publication en préparation.

(*Institut National des Sciences appliquées, Lyon.*)

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — *Sur le fonctionnement de bobines à noyau de fer couplées en étoile à neutre isolé sur un réseau polyphasé d'ordre impair.* Note (*) de M. MARIUS PANET, transmise par M. Louis Néel.

L'auteur justifie les formes d'onde des flux, tensions et courants, observés dans des bobines à noyau de fer couplées en étoile sur un réseau polyphasé d'ordre impair. Il met en évidence les oscillations paramétriques qui s'y superposent lorsque des capacités sont associées en parallèle avec les bobines.

Je considère en premier lieu trois bobines à noyau de fer couplées en étoile et alimentées par un réseau triphasé sinusoïdal à trois conducteurs, dont le diagramme vectoriel des tensions est un triangle équilatéral 1-2-3..., de centre de gravité N et dont les milieux des côtés sont repérés 1', 2' et 3' (*fig.* 1); une tension instantanée $(v_2 - v_1)$ est mesurée par la projection sur l'axe Nx du vecteur tournant 1-2 que le diagramme représente à l'instant $t = 0$.

En première approximation les tensions supportées par les enroulements, sièges des flux φ_1, φ_2 et φ_3, ont respectivement pour valeurs

$$(1) \qquad v_1 = \frac{d\varphi_1}{dt}, \qquad v_2 = \frac{d\varphi_2}{dt}, \qquad v_3 = \frac{d\varphi_3}{dt}$$

et les tensions composées

$$(2) \qquad u_{21} = v_2 - v_1 = \frac{d\varphi_{21}}{dt}, \qquad u_{32} = v_3 - v_2 = \frac{d\varphi_{32}}{dt}, \qquad u_{13} = v_1 - v_3 = \frac{d\varphi_{13}}{dt}$$

avec

$$(3) \qquad \varphi_{21} = \varphi_2 - \varphi_1, \qquad \varphi_{32} = \varphi_3 - \varphi_2, \qquad \varphi_{13} = \varphi_1 - \varphi_3.$$

Les « flux composés » φ_{21}, φ_{32} et φ_{13} sont mesurés par les projections sur Ny des vecteurs tournants 1-2, 2-3 et 3-1.

Les relations (3) sont vérifiées par des flux triphasés φ_1, φ_2 et φ_3, d'amplitude Φ_m, représentés par les vecteurs N-1, N-2 et N-3 rapportés à l'axe Ny. Mais, en régime saturé, la somme des trois courants en ligne ne serait

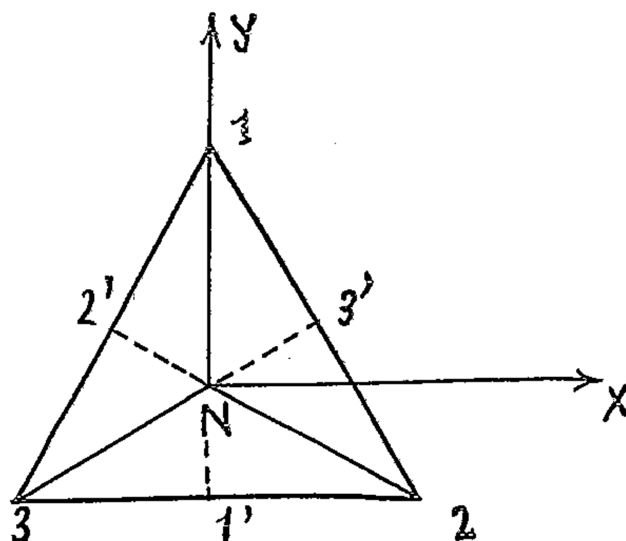


Fig. 1. — Diagramme vectoriel des tensions et flux du montage triphasé.

pas nulle, comme le veut l'isolation du neutre; cette nouvelle condition exige que s'ajoute aux flux équilibrés ci-dessus un terme homopolaire, commun aux trois bobines et de valeur convenable, qu'on peut imaginer comme suit :

Au cours de l'intervalle de temps (o, T/6) ce terme $\Delta\varphi$ est une grandeur sinusoïdale représentée par le vecteur 2′-N. Dans ces conditions les flux φ_1 et φ_2, respectivement mesurés par les projections sur Ny des vecteurs 2′-1 et 2′-3 sont égaux et opposés; leurs valeurs absolues restent, dans l'intervalle de temps considéré, supérieures à $3/4\ \Phi_m$. Le flux φ_2, représenté par le vecteur 2′-2 demeure inférieur, à cette limite et la moindre saturation

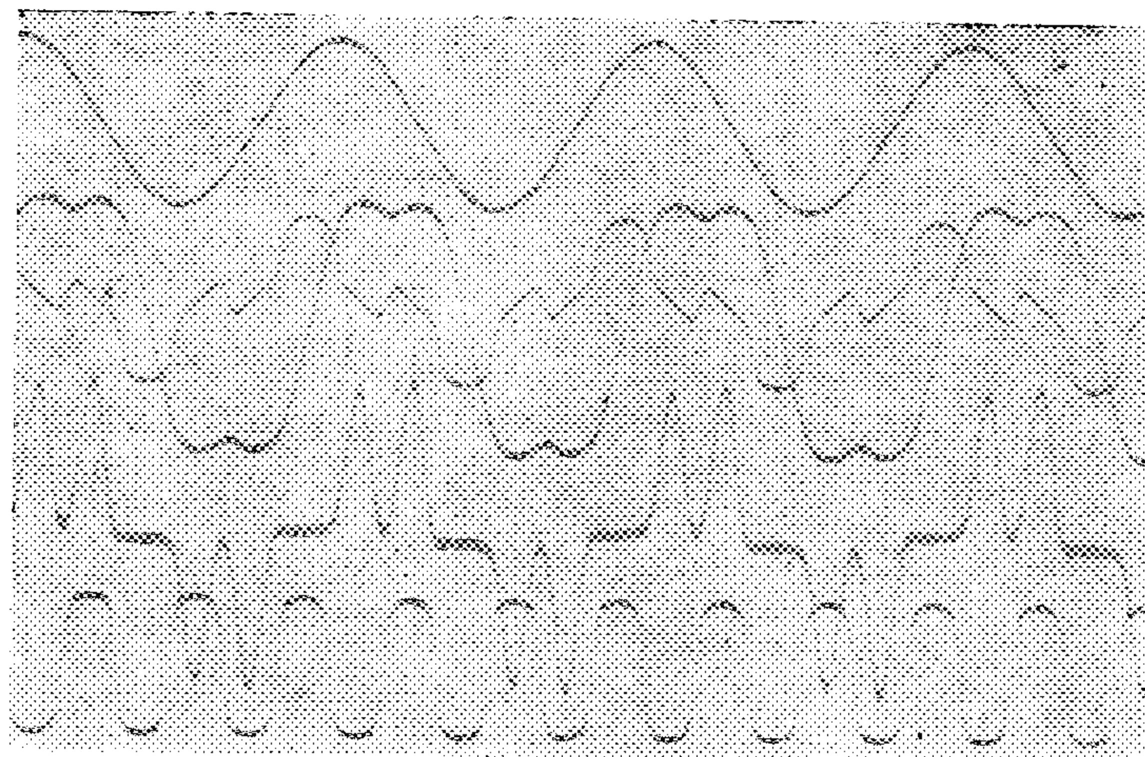


Fig. 2. — Oscillogrammes d'une tension composée, de la tension, du flux et du courant dans une bobine et du terme homopolaire $3\,\Delta\varphi$. (Montage triphasé, U = 80,5 V.)

de la bobine n° 2 permet de négliger son courant i_2 devant les deux autres; ceux-ci ont des valeurs opposées et la somme des trois courants est donc bien nulle.

De la même manière le flux homopolaire peut être représenté par le vecteur 1′-N au cours de l'intervalle de temps suivant (T/6, 2 T/6), par le vecteur 3′-N de 2 T/6 à 3 T/6 et ainsi de suite.

La courbe de variations du flux homopolaire serait ainsi constituée de portions appartenant aux trois sinusoïdales qui correspondent aux vecteurs 2′-N, 1′-N et 3′-N; le point figuratif passe d'une sinusoïde à l'autre six fois par période. En conséquence la courbe de variations du flux dans la bobine n° 3 serait formée des sinusoïdes représentées par les vecteurs 2′-3, 1′-3, et 3′-3 et le courant i_3 absorbé par cette bobine représenterait — par demi-période — deux impulsions voisines qui correspondent à la saturation simultanée des bobines n°s 3 et 1 d'une part, n°s 3 et 2 d'autre part.

La tension homopolaire $\Delta v = d(\Delta\varphi)/dt$ et la tension $v_3 = d\varphi_{...3}/dt$ sont représentées respectivement par les mêmes vecteurs que $\Delta\varphi$ et φ_3 mais rapportés à l'axe Nx.

Une interprétation analogue s'applique à tout montage polyphasé d'ordre impair; elle est confirmée par mes expériences portant sur des ensembles triphasé (*fig.* 2) et pentaphasé.

J'ai étudié ensuite le comportement de ces montages lorsque chaque bobine est shuntée par un condensateur. J'avais déjà montré que pour ceux d'ordre pair, des anomalies de divers ordres se développent par excitation paramétrique dans le circuit formé par la capacité totale en série avec l'inductance globale — fonction périodique du temps — équivalente aux bobines en dérivation ([1]).

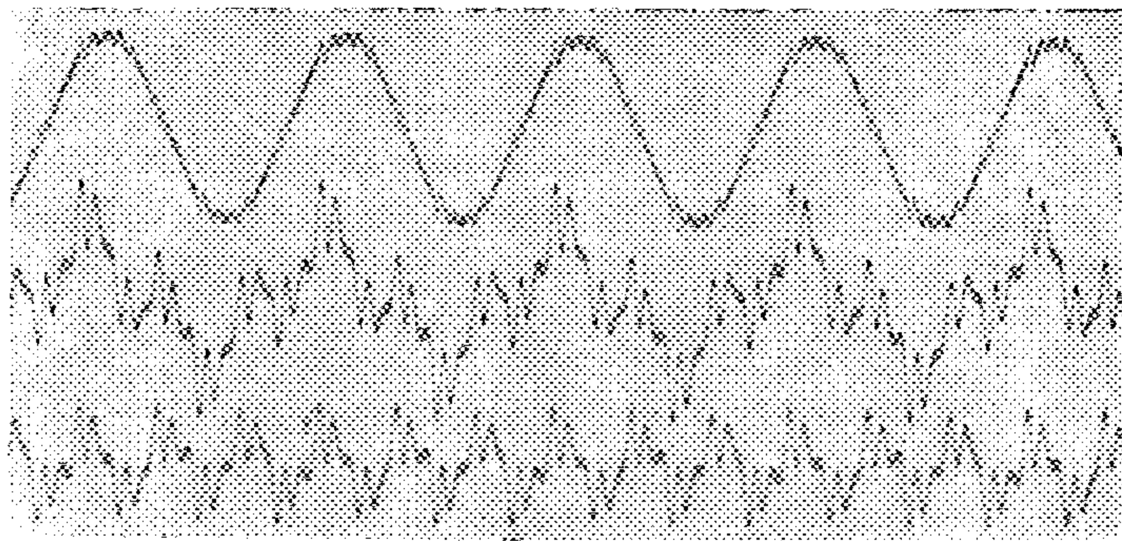


Fig. 3. — Oscillogramme d'une tension composée, d'une tension étoilée, et du terme homopolaire Δv. (Montage triphasé, C = 25,3 μF, U = 82,5 V.)

L'étude des montages d'ordre impair est plus complexe; d'une part, il existe déjà, en l'absence des capacités, un terme homopolaire de flux et de tension; d'autre part — même en dehors de toute excitation paramétrique — ce terme homopolaire est modifié par l'adjonction des capacités. Néanmoins les oscillogrammes mettent encore en évidence le développement d'anomalies dont le numéro d'ordre croît avec la tension d'essai. Chaque train d'ondes s'étend sur un sixième de période pour le montage triphasé (*fig.* 3), sur dixième pour le montage pentaphasé.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

([1]) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 834; 246, 1958, p. 85; 249, 1959, p. 2304.

(*Laboratoires de l'Institut Électromécanique, 14, boulevard Louis XIV, Lille.*)

OPTIQUE. — *Diffusion par réflexion d'une onde plane sur une surface irrégulière.* Note (*) de M. JAMES PAVAGEAU, présentée par M. André Danjon.

Utilisant la transformation de Fourier à la représentation de la surface réfléchissante, on établit une loi de diffusion tenant compte à la fois des fluctuations de phase et d'amplitude introduites par les irrégularités de cette surface.

J. Urbanek [1] a montré que l'optique géométrique rend compte de la diffusion des surfaces grossièrement dépolies mais qu'une théorie ondulatoire est indispensable pour l'étude de la diffusion par les surfaces polies. A. Maréchal [2] a étudié l'influence des faibles fluctuations de phase provoquées par les défauts de surface petits par rapport à la longueur d'onde; il a établi une loi théorique dans laquelle interviennent en particulier le facteur $1/\lambda^4$ et la fonction d'autocorrélation des défauts. L'expérience n'a pas vérifié convenablement une telle loi, et nous avons envisagé de tenir compte des fluctuations de l'amplitude de l'onde réfléchie résultant des fluctuations d'orientation de la surface. Nous nous sommes, de plus, attaché à généraliser le calcul de façon à le rendre applicable même au cas de surfaces grossièrement polies, conductrices aussi bien que diélectriques. Notons enfin que, si nous employons le langage de l'optique, la forme générale de la théorie proposée autorise une transposition immédiate dans le domaine des autres ondes scalaires ou vectorielles.

Soit $Oxyz$ un trièdre tel que xOy soit le plan moyen de la surface considérée, Oz la normale « idéale » et xOz le plan d'incidence. Sous l'incidence idéale i_0 tombe un faisceau couvrant sur xOy un rectangle de dimensions $2l$ et $2L$ centré en O. Appelons δ l'angle entre les directions d'observation et de réflexion et n'envisageons provisoirement que la diffusion dans le plan d'incidence. On peut écrire, en utilisant une forme simple du principe de Huygens et en remarquant que E est proportionnel à E_R et à $\cos i_0$:

$$(1) \qquad E(\delta) = jkE_R \cos i_0 \int_{-l}^{l}\int_{-L}^{L} A(x, y)\, e^{jk(bx+cz)}\, dx\, dy,$$

où

$$b = \sin(i_0 + \delta) - \sin i_0, \qquad c = \cos(i_0 + \delta) + \cos i_0.$$

$A(x, y)$ est une fonction des paramètres géométriques caractérisant les irrégularités de surface et la nature du second milieu, que nous décomposerons en A_0 valeur moyenne et $\tilde{A}(x, y)$ valeur fluctuante.

Écrivons d'autre part :

$$e^{jkcz} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!} (jkc)^p z^p.$$

Décomposons aussi z^p en une valeur moyenne $\overline{z^p}$, nulle si p est impair et si la distribution des irrégularités est symétrique, et une valeur fluctuante $\widetilde{z^p}(x, y)$. Alors

$$E(\delta) = jkE_R \cos i_0 \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!} (jkc)^p \int_{-l}^{l} \int_{-L}^{L} [A_0 + A(x, y)] [\overline{z^p} + \widetilde{z^p}(x, y)] e^{jkbx} \, dx \, dy.$$

L'intégrale des termes en $A_0 \overline{z^p} \exp(jkbx)$ représente la diffraction par la pupille. Celle-ci est supposée assez large pour que la diffraction ne soit appréciable que dans un domaine angulaire très étroit, de part et d'autre de la direction de réflexion, que nous ne considérerons pas. Les autres termes sont de la forme

$$J = \int_{-l}^{l} \int_{-L}^{L} \tilde{F}(x, y) \, e^{jkbx} \, dx \, dy,$$

$\tilde{F}(x, y)$ étant une fonction fluctuante que nous représenterons, grâce à la transformation de Fourier, par

$$\tilde{F}(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(\mu, \nu) \, e^{-j(\mu x + \nu y)} \, d\mu \, d\nu.$$

En portant cette expression dans J et en intégrant d'abord par rapport à x et y, on a

$$J = 4 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(\mu, \nu) \frac{\sin(kb - \mu) l}{kb - \nu} \frac{\sin \nu L}{\nu} \, d\mu \, d\nu.$$

Si $f(\mu, \nu)$ ne présente pas de très grandes et rapides variations, seules les valeurs de μ et de ν voisines respectivement de kb et o apportent une contribution appréciable à l'intégrale. Par conséquent

$$J = 4\pi^2 f(kb, 0).$$

Donc, en appelant respectivement $a(\mu, \nu)$, $h_p(\mu, \nu)$, $C_p(\mu, \nu)$ les transformées de Fourier de $\tilde{A}(x, y)$, $\widetilde{z^p}(x, y)$, $\tilde{A}(x, y)\,\widetilde{z^p}(x, y)$, le champ diffusé s'écrit

$$(2) \qquad E_D = 4\pi^2 jkE_R \cos i_0 \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!} (jkc)^p [\overline{z^p}\, a(kb, 0) + A_0 h_p(kb, 0) + C_p(kb, 0)].$$

Cette loi est générale puisque nous n'avons encore introduit aucune hypothèse restrictive. Comme toute loi basée sur la diffraction, elle inclut comme cas limite celui de l'optique géométrique : ici, la diffusion par des défauts de grande étendue par rapport à la longueur d'onde; celle-ci disparaît de l'expression des conditions aux limites, c'est-à-dire du produit $kA(x, y)$ de (1) et ne figure plus dans les fluctuations de phase. Le problème se réduit alors à composer, compte tenu des phases, les faisceaux simplement réfléchis par les différentes facettes.

La loi (2) s'applique aisément aux cas où la surface est connue et assez simple pour qu'on sache exprimer les conditions aux limites. Elle répond donc aux multiples problèmes de diffusion par des défauts cylindriques ou sphériques répartis sur un plan, envisagés par Rayleigh ([3]), Schaeffer et Reiche ([4]), Twersky ([5]), etc., de répartition de l'énergie dans les spectres de différents ordres fournis par un réseau à profil simple ([6]). Si la surface est quelconque ou inconnue *a priori*, ce qui est en particulier le cas des surfaces optiques mal polies, le calcul du champ diffusé devient impossible. Cependant, nous nous sommes attachés à dégager l'influence de la longueur d'onde et de l'incidence, et à préciser, grâce à l'expérience, les ordres de grandeurs relatifs des différents termes de (2), ceci moyennant certaines conditions simplificatrices : nous avons opéré avec des échantillons de verre polis à divers degrés mais tous affectés de défauts d'amplitude nettement inférieure à la longueur d'onde; l'incidence n'a jamais excédé 60° et l'angle de diffusion 12°.

Dans ces conditions, nous avons tout d'abord observé que le champ diffusé a sensiblement même polarisation que le champ réfléchi, ce qui permet de considérer (2) comme une relation scalaire entre les modules de E_D et E_R. L'intensité est alors $I_D = E_D E_D^*$.

Malgré la mise en facteur dans (1) de $k \cos i_0$, on pourrait penser que $A(x, y)$ est encore fonction, au moins implicite, de la longueur d'onde et de l'incidence. En lumière naturelle ou avec le champ électrique normal au plan d'incidence, l'expérience n'a pas montré de dépendance appréciable envers ces facteurs. Ceux-ci n'interviennent donc dans (2) que par l'intermédiaire de kb, kc et $k \cos i_0$.

Enfin, résultat essentiel, l'expérience a vérifié (à 12 % près dans le cas le plus défavorable) la proportionnalité de l'intensité diffusée à $k^2 \cos^2 i_0$. Dans (2), le terme nettement prépondérant est donc celui correspondant à $p = 0$, de sorte que la loi de la diffusion s'écrit

$$I_D = 16\pi^4 k^2 \cos^2 i_0 \, a(kb, 0) \, a^*(kb, 0).$$

en première approximation, pour les surfaces étudiées.

Ce sont, par conséquent, les fluctuations de l'amplitude de l'onde, liées aux fluctuations des conditions aux limites sur la surface irrégulière, qui semblent jouer le rôle essentiel dans la diffusion superficielle.

(*) Séance du 5 décembre 1962.

([1]) J. URBANEK, *Thèse* (*Rev. d'Opt.*, 1930, p. 247).

([2]) A. MARECHAL, *Opt. Acta*, 5, 1958.

([3]) RAYLEIGH, *Phil. Mag.*, 14, septembre 1907, p. 350.

([4]) C. SCHAEFFER et F. REICHE, *Ann. Phys.*, 35, 1911, p. 817.

([5]) V. TWERSKY, *Ire trans. on antennas and propag.*, AP 4, juillet 1956 et AP 5, janvier 1957.

([6]) G. W. STROKE, *Thèse* (*Rev. d'Opt.*, juillet-août 1960).

THÉORIE DES SOLIDES. — *Diffusion paramagnétique cohérente des phonons dans un cristal paramagnétique.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Dans un travail précédent ([1]), nous avons exposé une théorie rigoureuse de la diffusion Raman des phonons par des ions paramagnétiques à nombre pair d'électrons magnétiques. Il existe cependant, dans un cristal paramagnétique, un autre mécanisme de diffusion paramagnétique des phonons jamais encore envisagé et que, par analogie avec la diffusion du rayonnement électromagnétique par des électrons liés dans un atome, nous appellerons *diffusion cohérente.* Cette diffusion consiste en l'absorption d'un phonon, en l'émission d'un phonon de fréquence égale à celle du phonon absorbé (mais de vecteur d'onde différent), l'ion paramagnétique ne changeant pas d'état ([2]). *La diffusion cohérente ne contribue donc pas à la relaxation des ions paramagnétiques mais par contre,* comme nous allons le montrer, *sa contribution à la résistivité thermique du cristal est au moins de l'ordre de celle de la diffusion Raman.*

2. On se limitera ici à des ions à nombre pair d'électrons magnétiques. Les niveaux d'énergie de l'ion, supposés non dégénérés, seront appelés $|a\rangle$, $|b\rangle$, $|c\rangle$, ... On supposera la température T assez basse pour que seuls soient occupés les deux niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$ les plus bas. Nous montrons que la diffusion cohérente des phonons est régie par l'équation intégrale non linéaire

$$(1)\quad \frac{\partial f_k^0}{\partial T}\vec{u}_k.\nabla\vec{T} = \sum_{k'}[f_k(f_{k'}+1) - f_{k'}(f_k+1)]a\mathrm{B}_a + \sum_{k''}[f_k(f_{k''}+1) - f_{k''}(f_k+1)]b\,\mathrm{B}_b,$$

$$(2)\qquad a(T) = \frac{e^{\beta\omega_e}}{e^{\beta\omega_e}+1},\qquad b(T) = \frac{1}{e^{\beta\omega_e}+1},\qquad \beta = \frac{\hbar}{kT};$$

f_k, nombre de phonons k; f_k^0, leur nombre à l'équilibre thermique; u_k, leur vitesse de propagation; $\hbar\omega_k$, leur énergie. On a $\omega_k = \omega_{k'} = \omega_{k''}$. $\hbar\omega_e$ est la différence d'énergie entre $|a\rangle$ et $|b\rangle$. Le procédé de résolution de (1) est identique à celui exposé pour la diffusion Raman ([1]). On pose $f_k - f_k^0 = \varepsilon_k$ et on linéarise (1) en ε. Avec le modèle de Debye, (1) devient

$$(3)\quad \frac{\partial f_k^0}{\partial T}\vec{u}.\nabla\vec{T} = \varepsilon(k,\Omega)\left[a\int \mathrm{B}_a(k,k',\Omega,\Omega')\,d\Omega' + b\int \mathrm{B}_b(k,k'',\Omega,\Omega'')\,d\Omega''\right]$$
$$- a\int \varepsilon(k',\Omega')\,\mathrm{B}_a(k,k',\Omega,\Omega')\,d\Omega' - b\int \varepsilon(k'',\Omega'')\,\mathrm{B}_b(k,k'',\Omega,\Omega'')\,d\Omega''.$$

L'axe polaire est suivant $\vec{\nabla T}.\vec{k} = (k,\Omega)$, $k = k' = k''$, $d\Omega'$, $d\Omega''$, éléments d'angle solide sur la sphère de rayon k, centrés respectivement autour de Ω' et Ω''. $\mathrm{B}_a(k, k', \Omega, \Omega')\,d\Omega'$ est la probabilité d'absorption d'un phonon (k, Ω), d'émission d'un phonon (k', Ω') dont le vecteur d'onde

est dans $d\Omega'$, l'ion paramagnétique restant dans l'état $|a\rangle$. u est la vitesse du son.

3. Pour simplifier, on supposera que B ne dépend pas des Ω, mais seulement des k. En ce cas, on peut résoudre rigoureusement l'équation (3). Désignons par $\Lambda_c(\omega, T)$ le libre parcours moyen d'un phonon ω dû à sa diffusion paramagnétique cohérente par les ions du cristal. On trouve

$$(4) \qquad \Lambda_c(\omega, T) = \frac{u}{4\pi\left[a(T)B_a\left(\frac{\omega}{u}\right) + b(T)B_b\left(\frac{\omega}{u}\right)\right]},$$

où $a(T)$ et $b(T)$ sont définis par (2), $\omega = ku$. Lorsque $\hbar\omega_e \ll kT$, on aura $a \simeq b \simeq 0,5$ et $\Lambda_c(\omega, T)$ devient indépendant de la température.

4. Soit $\mathcal{H} = \hbar F$ le couplage entre un ion paramagnétique et les phonons. F dépend des rayons vecteurs δr entre l'ion considéré et certains atomes proche voisins (qui engendrent précisément le couplage). Calculant alors B_a et B_b et portant les valeurs obtenues dans (4), on trouve finalement

$$(5) \quad \left\{\begin{aligned} &\frac{1}{\Lambda_c(\omega, T)} \simeq \frac{3n\hbar^2\omega^4}{4\pi M^2 u^8}\left\{a(T)\left|F_{aa}^{(2)} + \sum_d |F_{ad}^{(1)}|^2 \frac{2\omega_{ad}}{\omega_{ad}^2 - \omega^2}\right|^2\right. \\ &\qquad\qquad \left. + b(T)\left|F_{bb}^{(2)} + \sum_d |F_{bd}^{(1)}|^2 \frac{2\omega_{bd}}{\omega_{bd}^2 - \omega^2}\right|^2\right\}, \\ &\qquad F^{(1)} = \frac{\partial F}{\partial r}\delta r, \qquad F^{(2)} = \frac{\partial^2 F}{\partial r^2}\delta r^2; \end{aligned}\right.$$

M, masse de 1 cm³ du cristal; n, nombre d'ions paramagnétiques par centimètre cube. Les sommations sur d portent sur tous les états de l'ion. $F_{de}^{(1)} = \langle d | F^{(1)} | e\rangle$, $F_{de}^{(2)} = \langle d | F^{(2)} | e\rangle$. $\hbar\omega_{de}$, différence d'énergie algébrique entre $|d\rangle$ et $|e\rangle$. A l'approximation élastique ($\hbar\omega_e \ll kT$), le libre parcours moyen $\Lambda_R^{(0)}(\omega)$ dû à la diffusion Raman des phonons est [3]

$$(6) \qquad \frac{1}{\Lambda_R^{(0)}(\omega)} \simeq \frac{3n\hbar^2\omega^4}{4\pi M^2 u^8}\left|F_{ba}^{(2)} + \sum_d F_{bd}^{(1)} F_{da}^{(1)} \frac{2\omega_{ad}}{\omega_{ad}^2 - \omega^2}\right|^2.$$

Lorsque ω, dans (5) et (6), devient très voisin d'une des fréquences ω_{ad}, ω_{bd}, il faudra introduire dans le dénominateur correspondant un terme d'amortissement comme il est d'usage dans la théorie quantique de la résonance-fluorescence et qui empêchera ce dénominateur de s'annuler.

5. Pour $\omega \gg \omega_e$, on voit aisément que $\Lambda_c(\omega, T)$ et $\Lambda_R^{(0)}(\omega)$ sont du même ordre de grandeur. Mais il importe de remarquer que dans l'expression de Λ_c^{-1}, les sommes sur d renferment des termes en

$$(7) \qquad |F_{ab}^{(1)}|^2 \frac{2\omega_e}{\omega_e^2 - \omega^2}, \qquad \omega_e = \omega_{ba}$$

qui prédominent lorsque ω devient de l'ordre de ω_e. Les valeurs de $\Lambda_c(\omega, T)$ pour ω de l'ordre de ω_e importent particulièrement pour la

détermination de la résistivité thermique lorsque la température est de l'ordre de $\hbar\omega_e/k$. Dans la théorie de la relaxation Raman des ions paramagnétiques, on admet toujours implicitement que $F^{(1)}_{aa} = F^{(1)}_{bb} = 0$ ([4]), et il en résulte que Λ_R^{-1} ne renferme pas de termes du type (7). En ce cas, lorsque ω devient de l'ordre de ω_e, on aura $\Lambda_c(\omega, T) \ll \Lambda_R(\omega, T)$. Quoiqu'il en soit, lorsque ω devient de l'ordre de ω_e, Λ_c^{-1} n'est pas proportionnel à ω^4 et devient généralement très grand.

En résumé, la résistivité thermique due à la diffusion paramagnétique cohérente des phonons est au moins du même ordre de grandeur que la résistivité engendrée par diffusion paramagnétique Raman. La résistivité paramagnétique totale du cristal s'obtient à partir du libre parcours paramagnétique moyen global $\Lambda_P(\omega, T)$ donné par

$$\Lambda_P^{-1}(\omega, T) = \Lambda_c^{-1}(\omega, T) + \Lambda_D^{-1}(\omega, T) + \Lambda_R^{-1}(\omega, T), \qquad kT \geqq \hbar\omega_e,$$

$\Lambda_D(\omega, T)$ étant le libre parcours moyen dû à la diffusion paramagnétique directe ([5]), $\Lambda_R(\omega, T)$ le libre parcours moyen Raman.

(1) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1721.

(2) L'ion paramagnétique peut évidemment subir des transitions « virtuelles » qui le ramènent à un état final identique à son état initial.

(3) L'expression (6) diffère de celle donnée dans (1) parce que dans (1), on se limitait à des ions ne possédant que deux niveaux.

(4) Cette hypothèse mérite un examen approfondi. Si elle n'était pas valable, les expressions du temps de relaxation des ions paramagnétiques qu'on trouve dans la littérature ne seraient pas non plus correctes.

(5) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3653; M. PAPOULAR, *Ibid.*, 255, 1962, p. 1907.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Nouvelle méthode proposée pour l'étude de la diffusion multiple au moyen des sommes de différences secondes des flèches mesurées sur des trajectoires, dans les émulsions nucléaires.* Note (*) de M. **Tsai-Chü**, Mlle **Jeannine Fitan** et Mme **Denise Schune-Boisble**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La méthode des sommes de deux différences secondes a l'avantage d'augmenter la diffusion multiple et de réduire le bruit de fond.

1. Dans la méthode de la flèche, on divise chaque trace en cellules de longueur égale. La longueur des cellules doit être choisie de telle façon que la diffusion multiple, par rapport au bruit de fond, soit la plus importante dans la différence seconde des flèches. Pour les particules ayant une valeur de $p\beta c$ égale à 4 GeV, où p désigne la quantité de mouvement de la particule, v sa vitesse, c la vitesse de la lumière, la diffusion multiple, mesurée par la méthode habituelle, nécessite des cellules de 2 mm afin que la différence seconde moyenne atteigne la valeur de 1 μ. Cependant, les branches secondaires émises lors des interactions produites par des protons de 26 GeV ont une valeur $p\beta c$ de quelques gigaélectrons-volts, mais leur longueur ne varie que de 1 mm à quelques centimètres. Il y a donc intérêt à réduire le bruit de fond et à augmenter l'effet de la diffusion multiple dans une mesure, ceci afin de pouvoir étudier les branches secondaires relativement courtes ou inclinées. La méthode du centre de gravité [(1), (2)] a pour but de réduire le bruit de fond et la méthode des sommes (3) a pour effet d'augmenter la diffusion multiple, une combinaison de ces deux méthodes nous permettra donc d'effectuer les mesures avec de plus petites cellules en vue d'obtenir une plus grande précision. Soit d_i, d_{i+1} les différences secondes des flèches, e le bruit de fond et $cs^{3/2}$ la diffusion multiple de la particule, on a

$$\overline{d_i^2} = c^2 s^3 + e^2 \tag{1}$$

pour la méthode habituelle. Par la méthode de la troisième différence qui a été couramment utilisée dans la correction de déformation des traces, on a

$$\overline{(d_i - d_{i+1})^2} = \overline{2\,d_i^2} - \overline{2\,d_i\,d_{i+1}} = \frac{3}{2}c^2 s^3 + \frac{10}{3}e^2 \tag{2}$$

en rappelant que $\overline{d_i\,d_{i+1}} = (1/4)\,c^2 s^3 - (2/3)\,e^2$. De la même manière, pour la méthode des sommes, on a

$$\overline{(d_i + d_{i+1})^2} = \overline{2\,d_i^2} + \overline{2\,d_i\,d_{i+1}} = \frac{5}{2}c^2 s^3 + \frac{2}{3}e^2. \tag{3}$$

En comparant ces trois relations, on découvre que la relation (3) introduit le plus grand coefficient pour le terme « diffusion multiple » et le plus petit

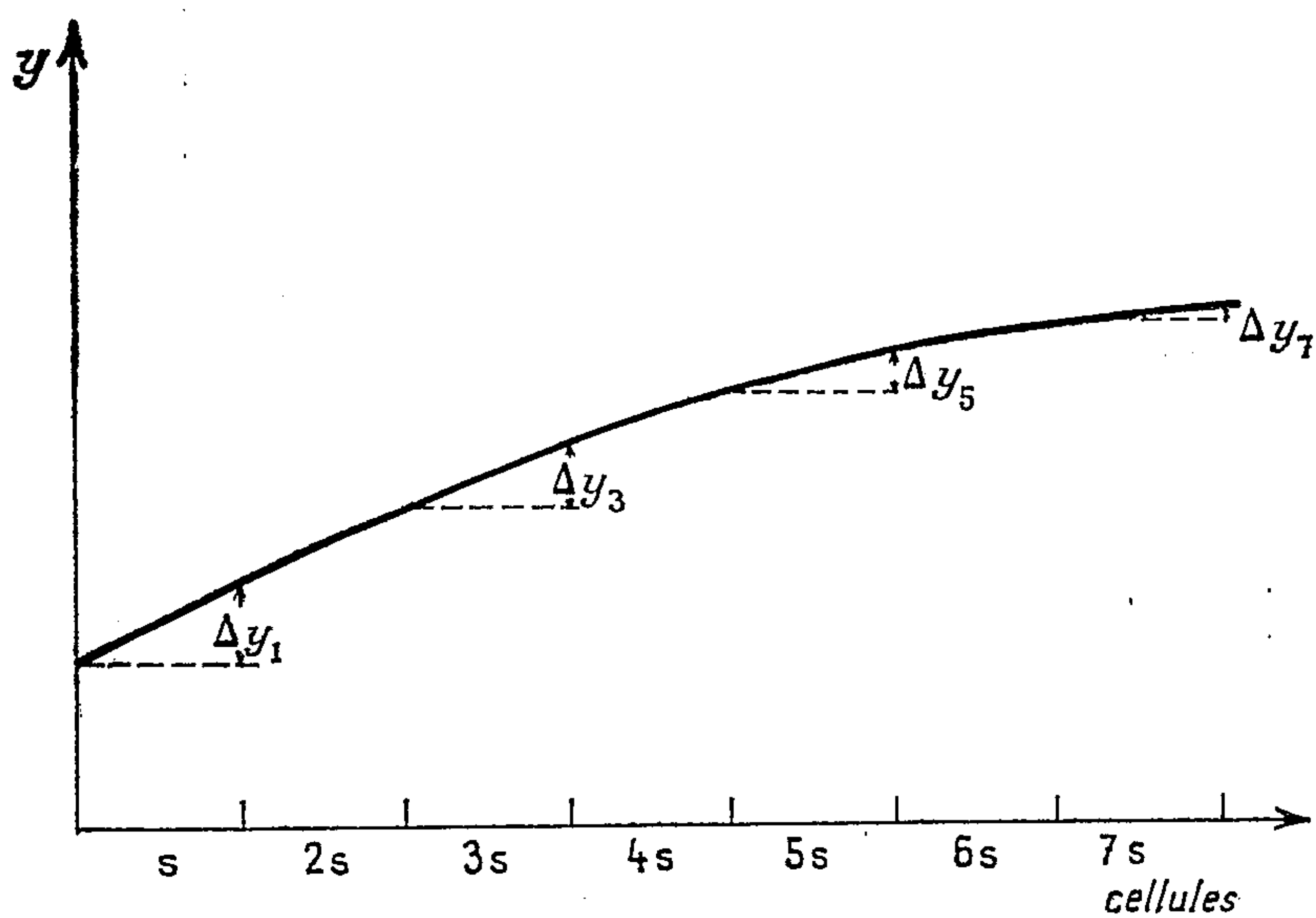
coefficient pour le terme « bruit de fond ». Au contraire, la relation (2) contient le plus grand bruit de fond.

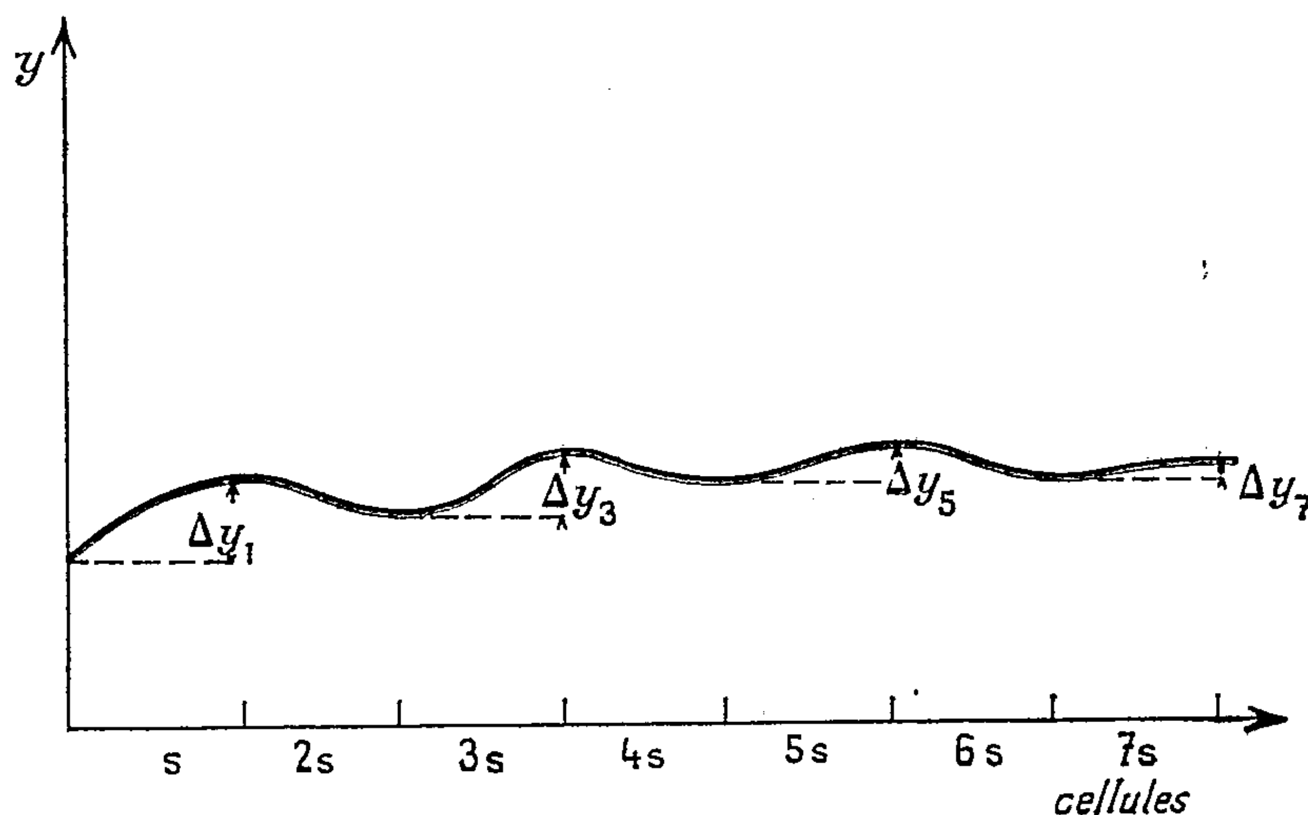
2. La méthode des sommes a été proposée par analogie à celle de la troisième différence; toutefois la somme de deux différences secondes possède une signification physique, car elle représente en réalité la seconde différence des flèches de deux cellules non jointives. En effet, désignons par Δy_1, Δy_2, Δy_3, ..., les premières différences des cellules simples « s » (*fig.* 1), si d_1, d_2, d_3 représentent les secondes différences, nous avons

$$d_1 = \Delta y_1 - \Delta y_2, \qquad d_2 = \Delta y_2 - \Delta y_3, \qquad d_3 = \Delta y_3 - \Delta y_4, \qquad \ldots;$$

d'où

$$d_1 + d_2 = \Delta y_1 - \Delta y_3, \qquad d_2 + d_3 = \Delta y_2 - \Delta y_4, \qquad d_3 + d_4 = \Delta y_3 - \Delta y_5, \qquad \ldots.$$





Exemple de deux trajectoires pour Δy_1, Δy_3, Δy_5, ... identiques; Δy_2, Δy_4, Δy_6, ... différents.

Ces sommes indiquent bien les différences entre celles de deux cellules non jointives. Dans la méthode habituelle, le chevauchement pour les cellules doubles « 2 s » n'apporte, sauf une diminution des erreurs d'observation, aucune amélioration au point de vue statistique, parce que, en mesurant toutes les premières différences, l'allure d'une trajectoire est complètement définie. Par exemple, la série de différences secondes des cellules doubles :

$$d_1(2s) = (\Delta y_1 + \Delta y_2) - (\Delta y_3 + \Delta y_4),$$
$$d_3(2s) = (\Delta y_3 + \Delta y_4) - (\Delta y_5 + \Delta y_6),$$

contient déjà toutes les premières différences et la série obtenue par chevauchement :

$$d_2(2s) = (\Delta y_2 + \Delta y_3) - (\Delta y_4 + \Delta y_5)$$

et

$$d_4(2s) = (\Delta y_4 + \Delta y_5) - (\Delta y_6 + \Delta y_7), \quad \dots$$

ne contient aucune autre nouvelle valeur de première différence. Les deux séries sont donc considérées comme dépendantes. Tandis que dans la méthode des sommes, une première série des sommes : $d_1 + d_2$, $d_3 + d_4$, ... est formée uniquement par les premières différences impaires et la seconde série : $d_2 + d_3$, $d_4 + d_5$, ... par les premières différences paires. Les deux séries sont entièrement indépendantes l'une de l'autre. Une trajectoire ayant les mêmes premières différences impaires peut avoir toute liberté de prendre n'importe quelle valeur pour les premières différences paires; ainsi les deux courbes de la figure 1 ont des formes tout à fait différentes. Par conséquent, dans une série de mesures le nombre des sommes des deux différences secondes est égal au nombre des différences secondes calculées moins un. Ces considérations nous permettent d'ailleurs de penser pouvoir justifier l'estimation des erreurs sur l'énergie par un procédé analogue à celui utilisé déjà dans la méthode de la troisième différence.

Nous pouvons donc conclure que dans la méthode des sommes, la diffusion multiple étant augmentée et le bruit de fond diminué, les résultats obtenus par cette nouvelle méthode permettront une détermination de la valeur $p\beta c$ d'une particule plus précise, pour de petites cellules, que par la méthode habituelle.

Les résultats obtenus, en application de cette méthode des sommes de différences secondes des flèches, relatifs à plus de 5 000 cellules de traces d'électrons, feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) B. Depaux et Tsai-Chü, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1287.

(2) B. Depaux, *Thèse de Doctorat*, 1962, Université de Paris.

(3) Tsai-Chü, *Congrès International de Clermont-Ferrand*, 1962.

Laboratoire de physique enseignement.)
(Faculté des Sciences, Paris,

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure du temps de corrélation caractérisant un échange chimique.* Note (*) de MM. **Henri Benoît**, **Henri Ottavi** et **Jacques Pommier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une solution de nitrate d'ammonium on étudie, en fonction du pH, le temps de corrélation caractérisant l'échange chimique des protons. On utilise deux méthodes : 1° Étude de la relaxation des protons en champ faible. 2° Étude de la forme du signal de résonance (triplet).

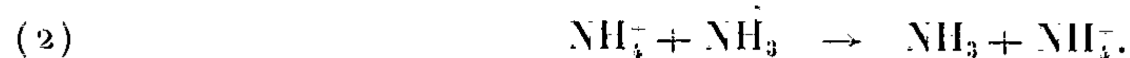
1. Les protons de l'ion ammonium NH_4^+ donnent un signal de résonance formé d'un triplet à cause du couplage indirect avec l'azote. L'écart de deux composantes contiguës est : $A/2\pi = 53$ Hz [(1), (2)]. Mais ce triplet n'est observable qu'en solution acide, pour la raison suivante. La concentration en ammoniac est liée au pH de la solution. On a en effet

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}\frac{[OH_3^+]}{[OH_2]} = \text{Cte}.$$

Les concentrations en eau et en ammonium étant pratiquement constantes, la relation se simplifie :

(1) $$[NH_3][H^+] = \text{Cte} \sim 10^{-9}$$

(OH_3^+ est remplacé par la notation plus commode H^+). La concentration en ammoniac croît donc avec le pH. La présence d'ammoniac entraîne la réaction d'échange :



(2) $$NH_4^+ + NH_3 \rightarrow NH_3 + NH_4^+.$$

La vitesse de cette réaction est proportionnelle à la concentration en ammoniac, donc croît avec le pH.

Cette réaction d'échange a pour effet de réduire le triplet à une raie unique, si elle est suffisamment rapide, c'est-à-dire si l'inverse de son temps de corrélation est grand devant l'écart des composantes, compté en pulsation :

(3) $$\frac{1}{\tau} \gg A.$$

Ceci explique qu'en milieu basique, on observe une raie unique.

2. L'échange chimique entraîne d'autre part un mécanisme de relaxation (4). On a les équations couplées :

(4) $$\begin{cases} \dfrac{dH}{dt} = -S(S+1)(DD+Y)H - I(I+1)\left(\dfrac{DD}{2} - Y\right)N, \\ \dfrac{dN}{dt} = -I(I+1)(DD+Y)N - S(S+1)\left(\dfrac{DD}{2} - Y\right)H; \end{cases}$$

où

H, moment cinétique macroscopique des protons;
N, celui des noyaux d'azote;
S = 1, spin de l'azote;
I = 1/2, spin du proton;
DD, terme de relaxation provenant d'interaction dipolaire entre H et N.

$$Y = \frac{8}{3}\,\frac{A^2\tau}{1 + (\omega_H - \omega_N)^2\tau^2},$$

terme de relaxation dû à l'interaction scalaire, avec

$A = 2\pi \times 53$ Hz;
ω_H, pulsation du proton;
ω_N, pulsation de l'azote;
τ, temps de corrélation.

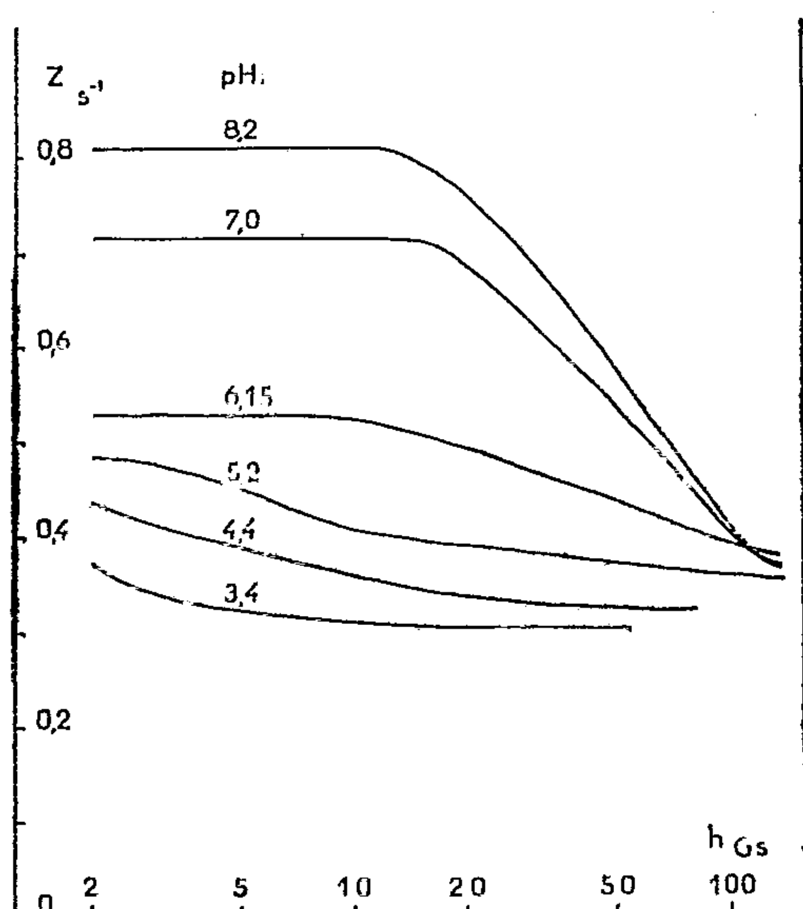


Fig. 1.

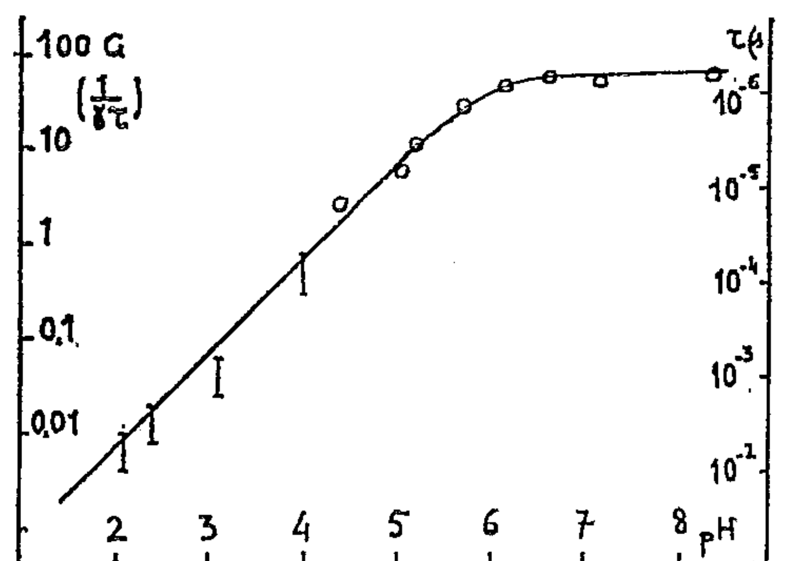


Fig. 2.

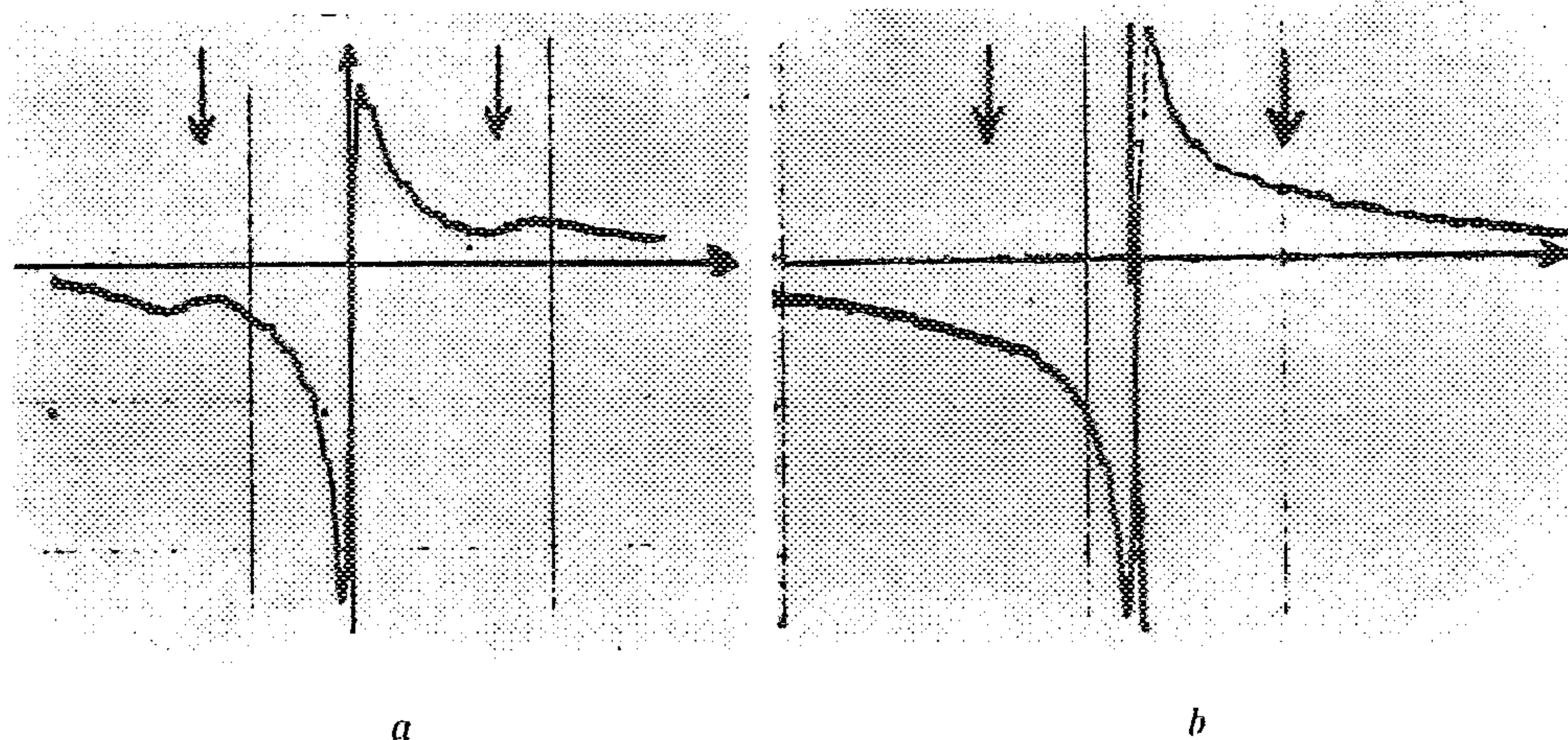
Fig. 1. — Relaxation en fonction du champ directeur h pour différents pH.

$$Z = \frac{1}{3,2}\,\mathrm{Log}\,\frac{x_1}{x_2};$$

x_1, signal par trajet « court »;
x_2, signal par trajet « long », avec dépolarisation dans le champ h pendant 3,2 s.

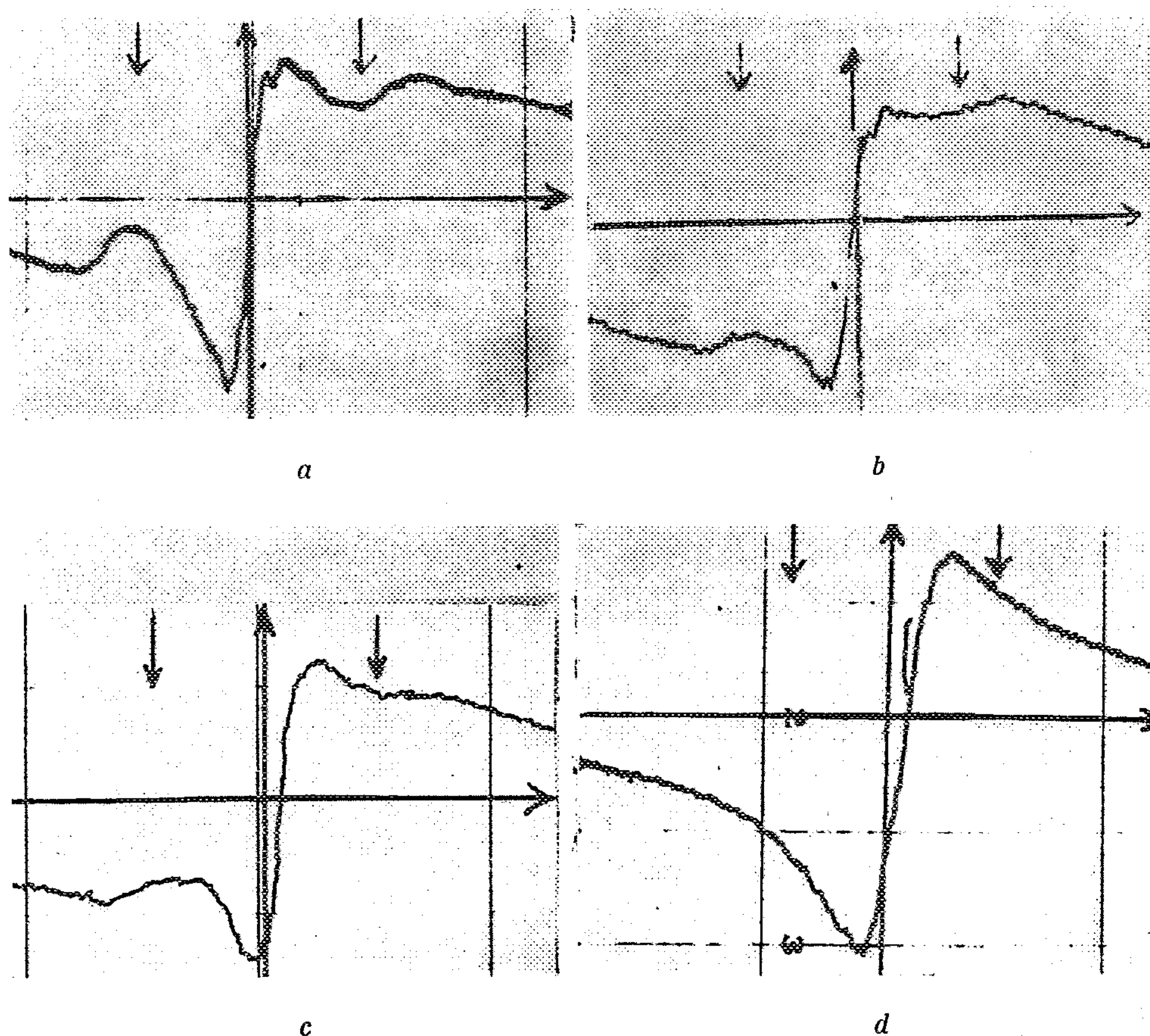
Fig. 2. — Variation de τ en fonction de pH.
La loi prévue : τ proportionnel à $[H^+]$, serait représentée par une droite à 45°.

Le terme Y (interaction scalaire) dépend du champ directeur à cause du terme $\omega_H - \omega_N$. Y devient notable lorsque $\omega_H - \omega_N$ est de l'ordre de $1/\tau$ (ou plus petit), donc en champ faible. L'étude de la relaxation des protons en fonction du champ statique doit donc permettre la mesure de τ.



a *b*

Fig. 3. — h_1 = 0,4 mG (petit).
a, pH 2,1 : on voit le triplet des protons; *b*, pH 2,4 : raie unique ($\tau \ll 1/A$).
Flèches : positions des composantes latérales observées pour pH 1,8.



a *b*

c *d*

Fig. 4. — h_1 = 1,4 mG.
a, pH = 2,1; *b*, pH = 2,4; *c*, pH = 3,1.
Les composantes latérales se manifestent par deux dépressions dans la courbe.
d, pH = 4,2 : le triplet est invisible.

3. Cette première méthode n'est pas commode pour les fortes valeurs de τ (solutions acides). L'observation de la forme du signal de résonance permet alors de mesurer τ. En effet la relation (3) donnée plus haut n'est valable que pour un champ excitateur h_1 très petit. Nous verrons que même si (3) est réalisée, le triplet se manifeste encore, pour une valeur de h_1 suffisante (valeur croissant avec $1/\tau$).

Première méthode : Relaxation en champ faible. — L'appareillage est le même que celui que nous avons utilisé pour l'étude de la relaxation des protons du chloroforme ([3]). La solution de NO_3NH_4 saturée est polarisée dans un champ fort. Le liquide se rend ensuite dans les bobines de résonance, soit directement (et il donne alors le signal x_1), soit après un séjour de durée $t = 3{,}2$ s dans un champ h réglable où il se dépolarise partiellement (signal x_2). Si la dépolarisation ne dépendait que d'un seul temps de relaxation T_1, on aurait la relation

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{t} \operatorname{Log} \frac{x_1}{x_2} = Z. \tag{5}$$

Bien qu'ici les phénomènes soient plus complexes, on a porté en ordonnées la quantité Z dans la figure 1 qui montre les résultats obtenus. Ces courbes montrent que la dépolarisation est plus forte en champ faible. En revenant aux équations (4), on peut chercher à retrouver les résultats expérimentaux, en ajustant au mieux les paramètres inconnus DD et τ. Les valeurs de τ ainsi calculées sont représentées par des petits cercles sur la figure 2 ($pH > 4$).

Deuxième méthode : Étude du triplet. — Pour un champ excitateur h_1 très petit, le triplet est invisible si la relation (3) est satisfaite. La figure 3 montre que ceci est réalisé pour $pH > 2{,}1$. Mais pour un champ h_1 plus fort, le triplet se manifeste même pour $pH > 2{,}1$ (*fig.* 4). A l'emplacement théorique des raies latérales le signal subit une diminution. On peut montrer assez simplement que ceci se produit lorsque

$$(\gamma h_1)^2 \tau \theta \sim 1, \tag{6}$$

θ étant la durée du séjour du liquide dans la bobine de résonance.

Donc, pour un pH donné, on fait croître progressivement h_1, jusqu'à observer deux dépressions dans le signal. En utilisant (6) on peut alors calculer une valeur approximative de τ. Les valeurs ainsi trouvées sont représentées (*fig.* 2) par des petits traits ($pH < 4$).

(*) Séance du 2 janvier 1963.
([1]) R. A. Ogg, *Disc. Faraday Soc.*, 17, 1954, p. 215.
([2]) H. Benoît et H. Ottavi, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 83.
([3]) H. Benoît, P. Grivet et H. Ottavi, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2708 et 252, 1961, p. 1439.
([4]) I. Solomon, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 559.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Recherches par résonance magnétique nucléaire sur les rotations empêchées. N, N-diméthylaminoaldéhydes éthyléniques.* Note (*) de Mme **Maryvonne Martin** et M. **Gérard Martin**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'empêchement de rotation dans les amides a fait l'objet de nombreux travaux par résonance magnétique nucléaire [(1), (2), (3)]. Cet empêchement se manifeste par la présence de deux raies $N(CH_3)_2$ dans les N, N-diméthylamides par exemple. Nous observons un phénomène analogue dans des aminoaldéhydes éthyléniques.

Les spectres de ces composés [préparés par formylation d'éthers vinyliques et d'éthoxydiènes, selon une réaction de Vilsmeier-Haack (4)], obtenus à 24°C avec un spectrographe A 60 Varian 60 MHz et repérés par rapport au tétraméthylsilane (T M S) interne, sont groupés dans la figure 1. Deux des produits étant solides, nous donnons, pour plus d'homogénéité, tous les spectres correspondant à des solutions dans le chloroforme (fractions molaires voisines de 0,2). L'étude de ces composés, en fonction de la température, a été développée avec un spectrographe Trüb-Taüber 25 MHz (bandes latérales).

Nous avons constaté que l'aldéhyde $(CH_3)_2N—CH=CH—CHO$ présente, à 24°C, deux raies CH_3 nettement élargies (du fait de la proximité de la température de coalescence). Cette différence de déplacements chimiques entre les CH_3 est liée au caractère important de double liaison de C—N qui, gênant la rotation, entraîne une plus grande proximité de l'un des méthyles par rapport au groupement C=O. La différence est de $\Delta\delta = 0{,}26.10^{-6}$ à 24°C dans le produit pur. On vérifie bien que la séparation du doublet, exprimée en hertz, diminue lorsqu'on passe de 60 à 25 MHz, ce qui élimine l'hypothèse d'un effet J. Par refroidissement, les raies s'affinent et la séparation, en l'absence d'échange (5°C), atteint $\Delta\delta' \simeq 0{,}31.10^{-6}$. On remarque que cette différenciation des CH_3 est nettement plus accentuée que dans le diméthylformamide ($0{,}16.10^{-6}$). Les deux raies se rapprochent, lorsque la température augmente, et coalescent aux environs de 30°C.

Par contre, l'introduction d'une conjugaison supplémentaire [*fig.* D : $(CH_3)_2N—CH=CH—CH=CH—CHO$] ou la substitution d'un méthyle [*fig.* C : $(CH_3)_2N—CH=C(CH_3)—CHO$] facilitent la rotation. (Il ne semble pas, du fait de la configuration des molécules — cyclisation possible de D — que l'existence d'une seule raie soit due à une équivalence de constante d'écran des deux CH_3.)

Nous préciserons ultérieurement les énergies d'activation et facteurs de fréquence liés à ces barrières rotationnelles, ainsi que l'influence des solvants.

Les spectres de la figure 1 sont résolubles par la théorie du premier ordre et nous rassemblons, dans le tableau I, les valeurs des déplacements chimiques des différents protons éthyléniques et aldéhydiques ainsi que celles des couplages J.

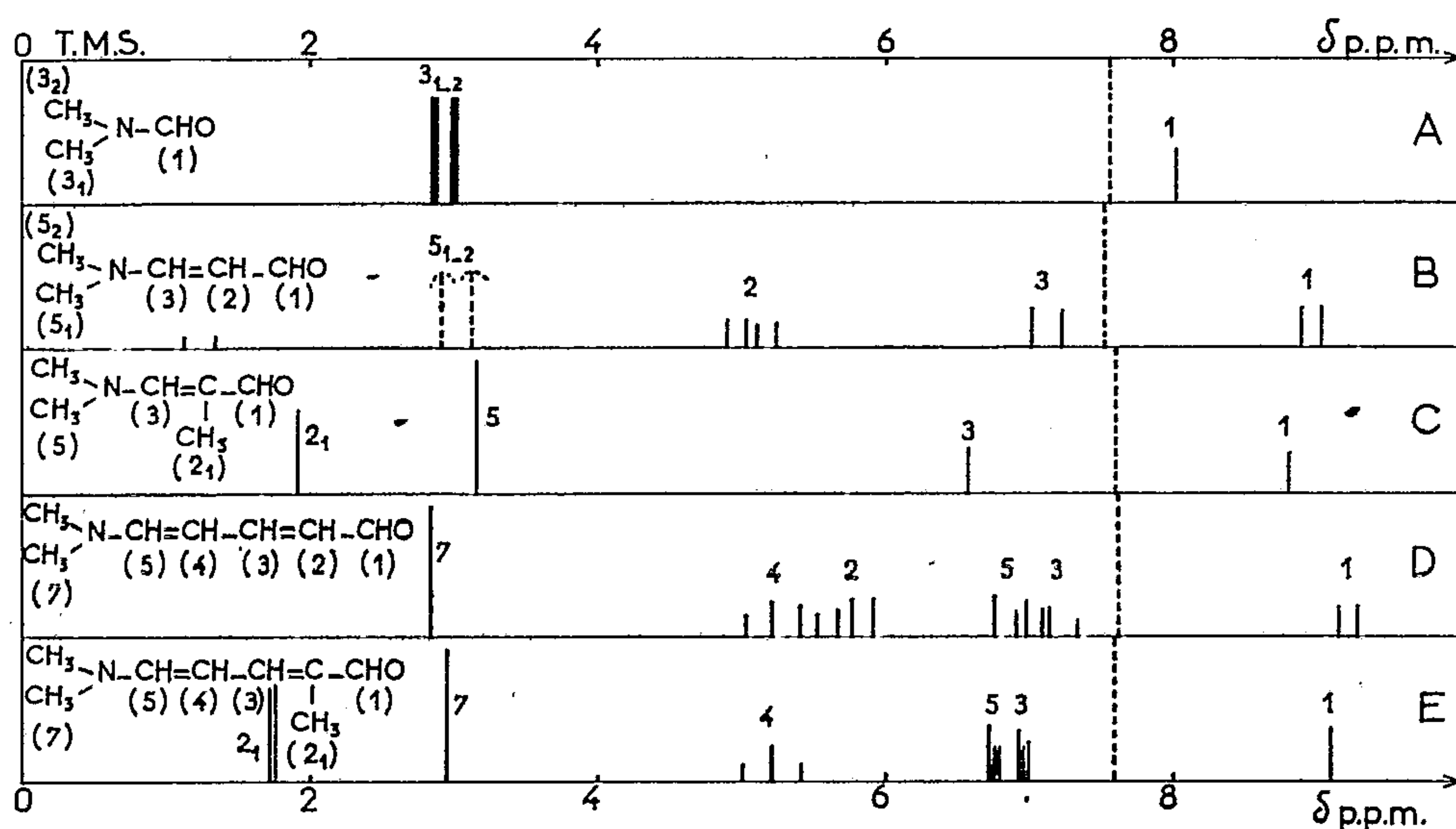


Fig. 1. — Spectres de solutions dans le chloroforme. Fractions molaires : A, 0,194; B, 0,231; C, 0,228; D, 0,230; E, 0,265.

TABLEAU I.

	Aldéhyde (0,2 dans $CHCl_3$).	δ (.10⁻⁶).					J (Hz).			
B.	$(CH_3)_2$N–CH=CH–CHO (3) (2) (1)	δ_1 8,96	δ_2 5,07	δ_3 7,12			J_{12} 8,2	J_{23} 12,5		
C.	$(CH_3)_2$N–CH=C(CH_3)–CHO (3) (2₁) (1)	δ_1 8,83	δ_{2_1} 1,91	δ_3 6,58						
D.	$(CH_3)_2$N–CH=CH–CH=CH–CHO (5) (4) (3) (2) (1)	δ_1 9,23	δ_2 5,57	δ_3 7,13	δ_4 5,22	δ_5 6,88	J_{12} 8,3	J_{23} 14,1	J_{34} 11,4	J_{45} 12,4
E.	$(CH_3)_2$N–CH=CH–CH=C(CH_3)–CHO (7) (5) (4) (3) (2₁) (1)	δ_1 9,12	δ_{2_1} 1,75	δ_3 6,88	δ_4 5,21	δ_5 6,85	$J_{2_1,3}$ 0,8	J_{34} 11,8	J_{45} 12,1	

Le proton aldéhydique se révèle très sensible à la conjugaison. Il est déplacé de $0,27.10^{-6}$ vers les champs faibles par introduction d'un second motif CH=CH (B → D). Par contre, la substitution d'un méthyle en α de CHO ramène le signal vers les champs forts ($0,13.10^{-6}$ B → C et $0,11.10^{-6}$ D → E). Nous avions observé un déplacement analogue dans des

aldéhydes saturés ([3]) en le rapprochant de la diminution de la forme $C\langle^{O^\ominus}_{H}$ par substitution du méthyle. Pour toutes ces solutions dans le chloroforme, on note un déplacement de la raie $CHCl_3$ vers les champs faibles; ceci est dû à la complexation du chloroforme par l'aldéhyde ([5]).

(*) Séance du 17 décembre 1962.
([1]) W. D. PHILLIPS, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1363.
([2]) H. S. GUTOWSKY et C. H. HOLM, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 1228.
([3]) M. T. ROGERS et J. C. WOODBREY, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 540.
([4]) G. MARTIN, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).
([5]) M. MARTIN et J. CANTACUZÈNE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1216.
([6]) M. MARTIN, *Ann. Phys.*, 7, 1962, p. 35.

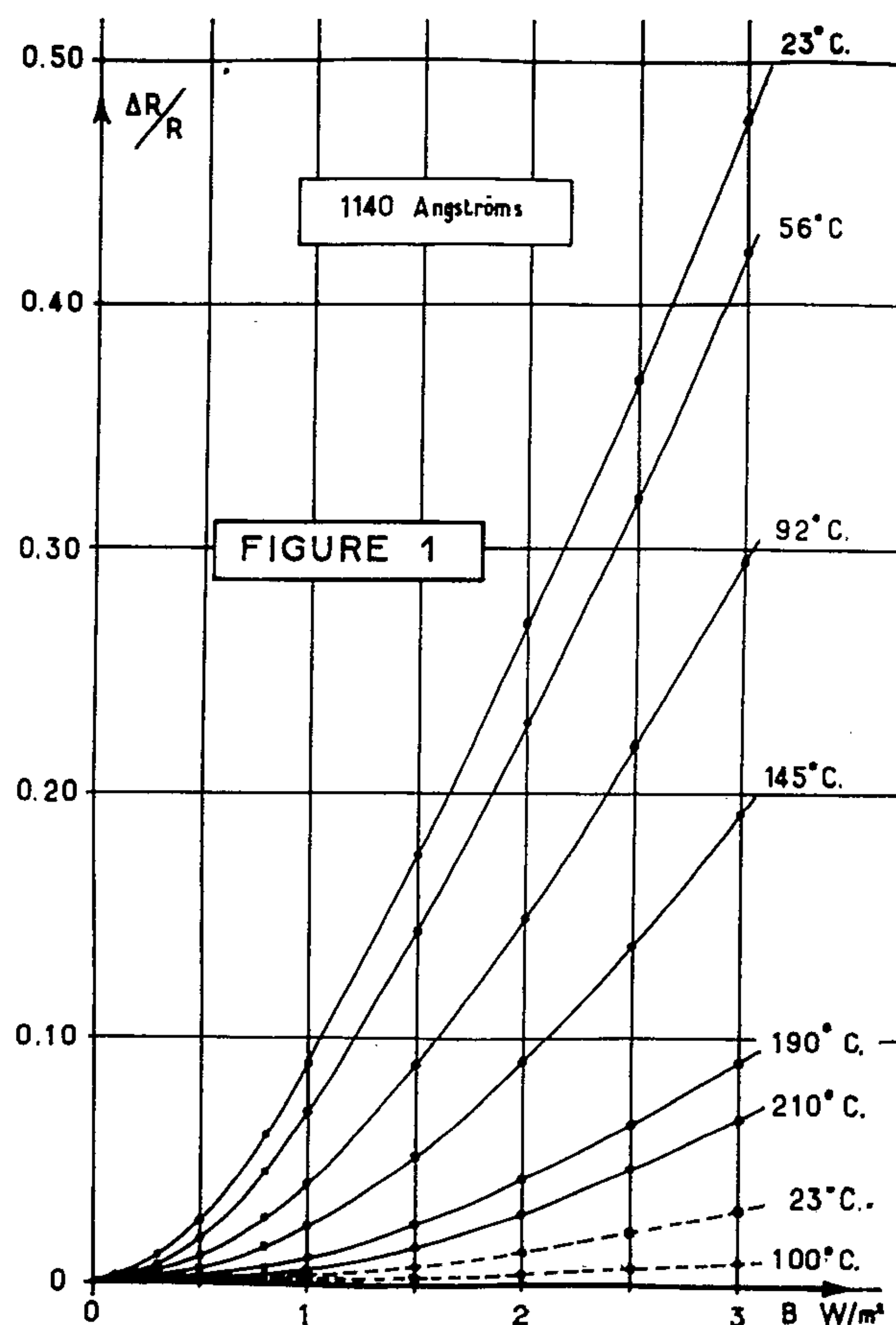
Laboratoire de Spectroscopie hertzienne et
(*Laboratoire de Synthèse organique,
Faculté des Sciences, Paris.*)

COUCHES MINCES. — *Évolution thermique de la magnétorésistance des lames minces de bismuth.* Note (*) de MM. **Antoine Colombani** et **Pierre Huet** présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons, dans une publication antérieure ([1]), donné les résultats concernant la magnétorésistance transversale des lames minces de bismush préparées suivant la technique des « sandwiches » ([2]) et recuites à une température supérieure à leur point de fusion, les mesures étant faites après retour à la température ambiante.

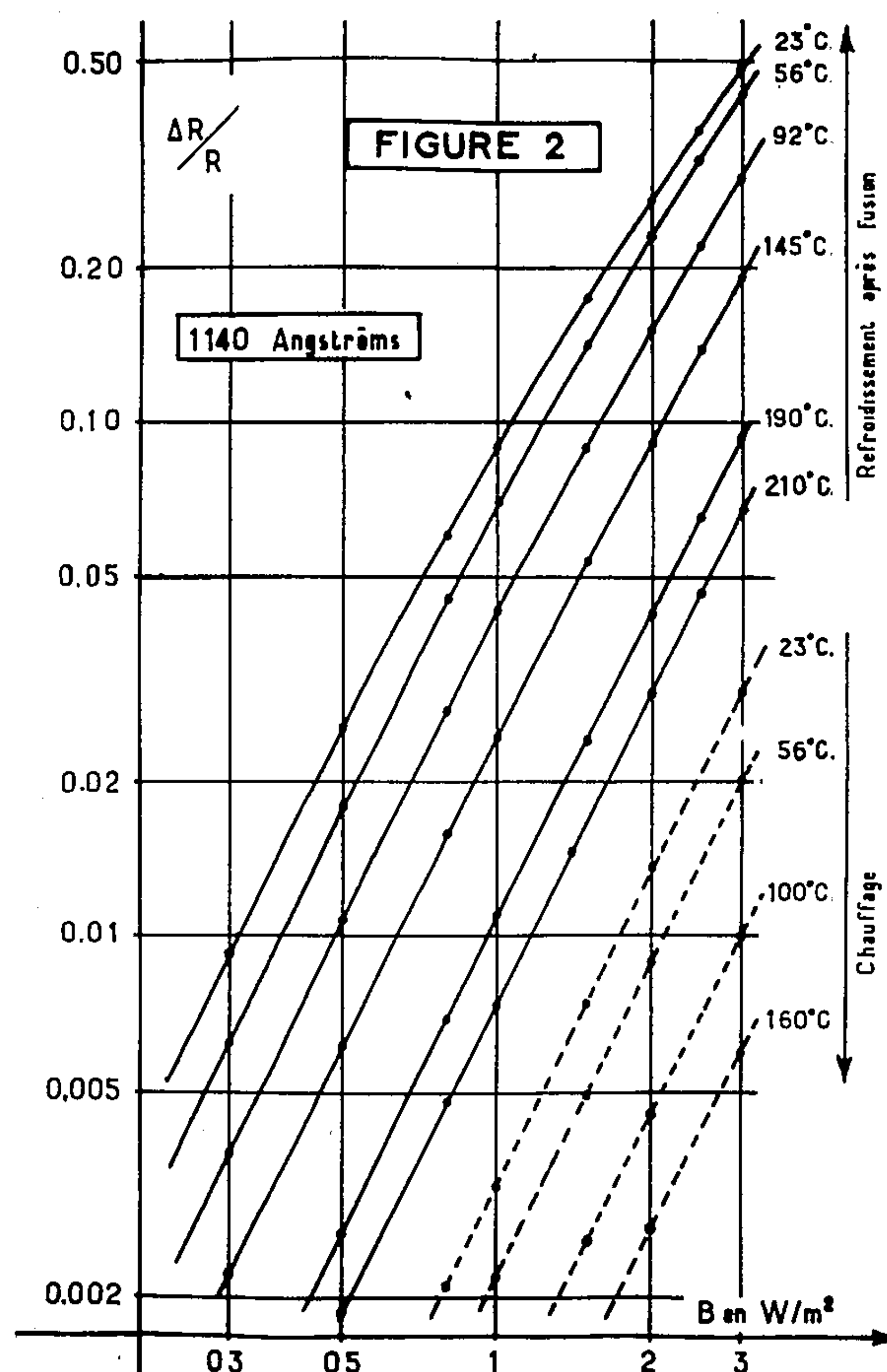
La présente publication résume l'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons acquis au sujet de l'évolution thermique de la magnéto-résistance transversale de lames préparées suivant la même technique. Les recuits ont été effectués à l'aide d'un dispositif décrit antérieurement ([3]).

Nous avons ainsi suivi les évolutions thermiques de trois épaisseurs : 210, 1140 et 6 000 Å. Pour ces trois épaisseurs, les résultats sont identiques au point de vue qualitatif. Nous ne donnerons donc, à titre d'exemple, que les résultats concernant l'épaisseur de 1140 Å, résultats représentés par les graphiques des figures 1 à 4.



Les conclusions relatives à ces évolutions thermiques peuvent se résumer ainsi :

— aussi longtemps que la température n'a pas dépassé 220°C la variation relative de résistance est rigoureusement proportionnelle au carré de l'induction. Ces variations sont rigoureusement réversibles aussi bien en fonction du champ magnétique que de la température;

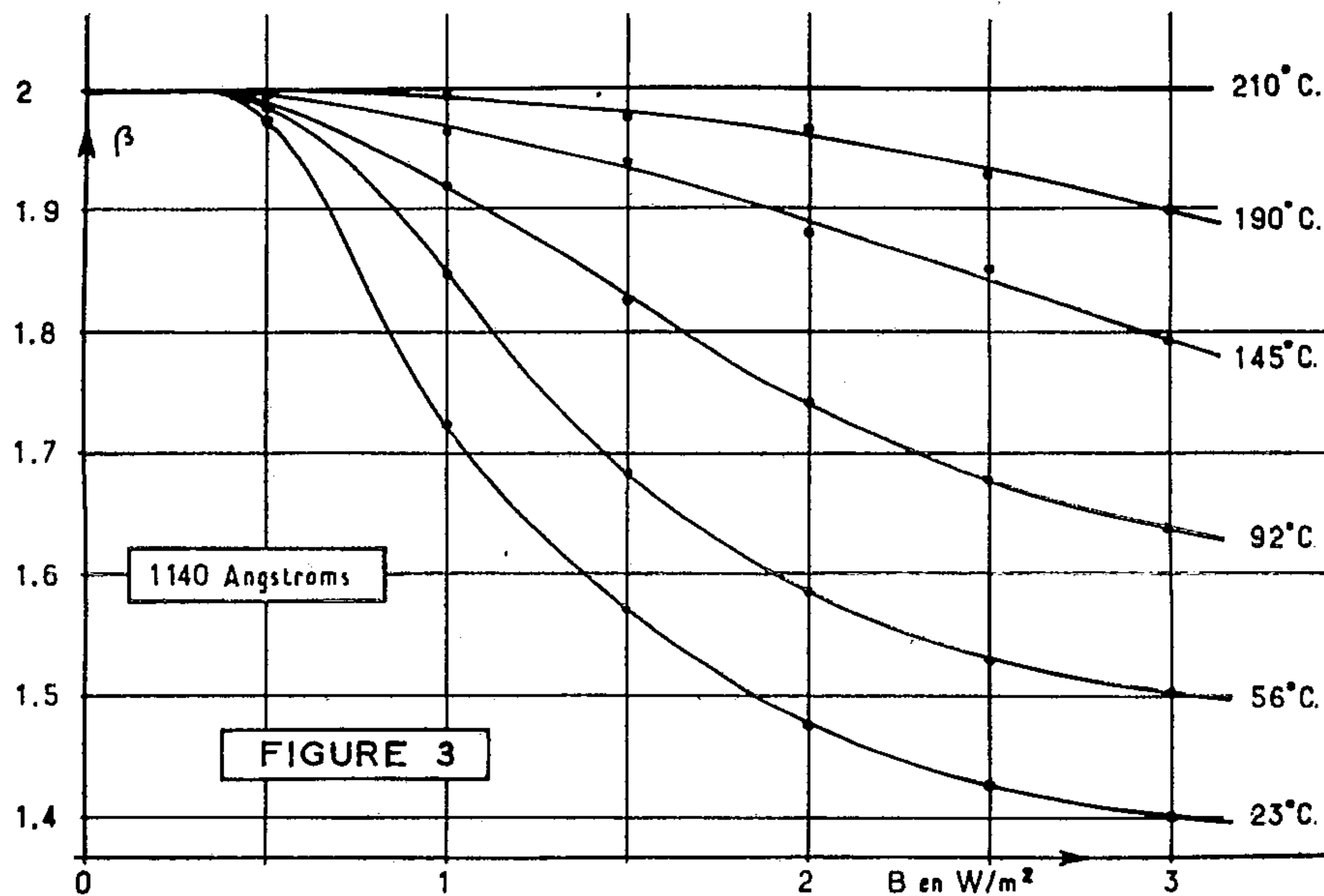


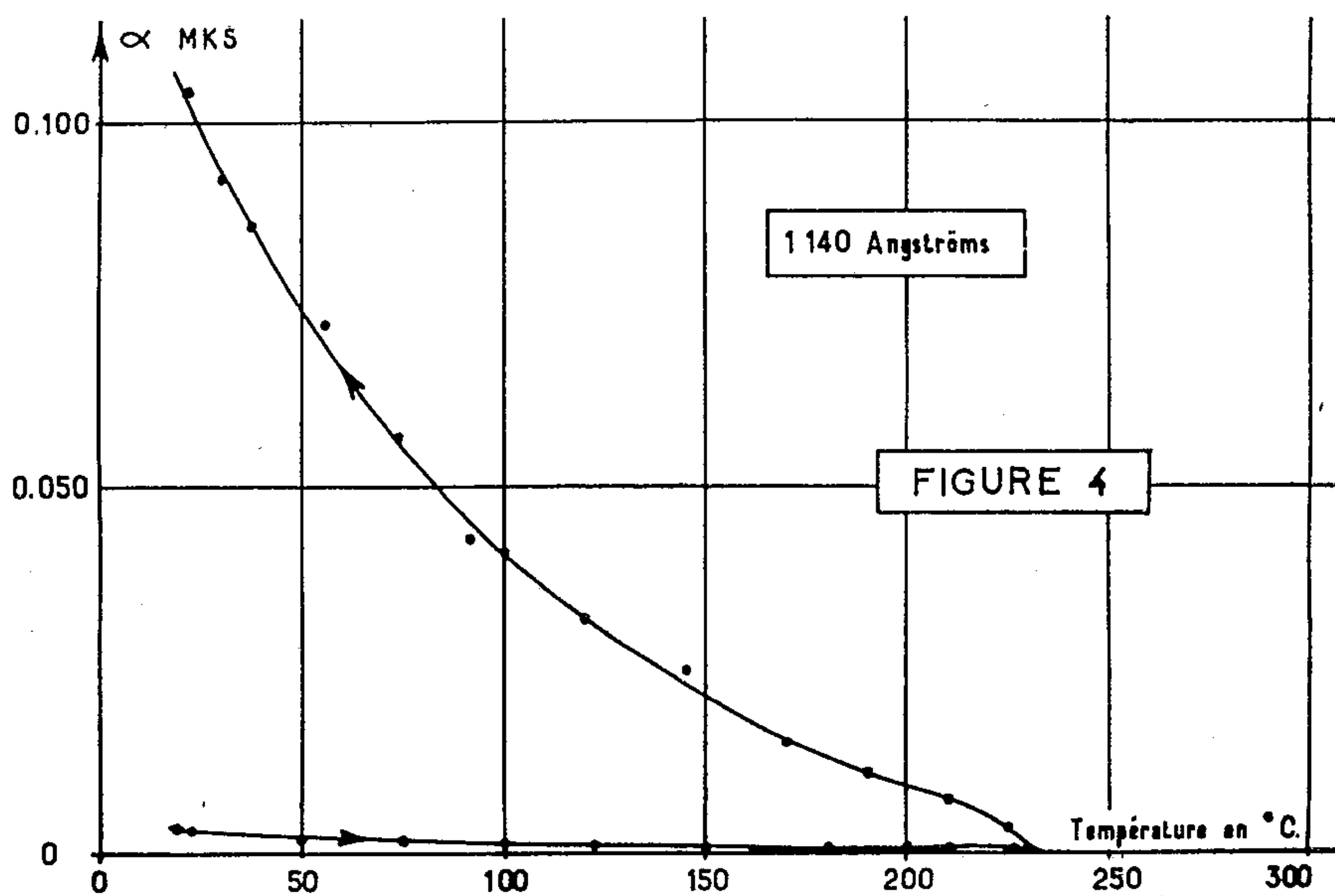
— lorsque la température de 230°C est atteinte, la variation relative de résistance devient alors rigoureusement nulle et reste ainsi jusqu'à la fusion (270°C) et au-delà (*fig.* 4);

— au refroidissement, la magnétorésistance est nulle jusqu'à 230°C puis réapparaît alors brusquement avec une valeur beaucoup plus élevée, (*fig.* 1 et 4). Sur la figure 1, les courbes en pointillés correspondent au premier chauffage, les courbes en trait plein au refroidissement. Les courbes correspondant à des températures supérieures à 200°C sont encore des paraboles, mais lorsque la température s'abaisse elles présentent de plus en plus un phénomène de saturation. Jusqu'à 0,5 à 1 W/m² les variations restent proportionnelles à B^2, mais au-delà elles deviennent de la forme αB^β avec β compris entre 1 et 2.

La valeur de β ne pouvant pas être déduite aisément de l'examen des courbes de la figure 1 nous avons reporté les résultats sur la figure 2 en coordonnées logarithmiques. $\Delta R/R$ étant égal à αB^{β}, il vient

$$\log \frac{\Delta R}{R} = \log \alpha + \beta \log B.$$





La pente des courbes de la figure 2 est donc égale au coefficient β.

La figure 2 montre bien que, avant fusion, lors du premier chauffage, β est toujours égal à 2.

Au refroidissement, β reste voisin de 2 pour les températures supérieures à 200°C mais diminue ensuite lorsque la température s'abaisse.

Afin de mieux représenter cette variation de β nous avons porté, sur le graphique de la figure 3, les variations de β en fonction de l'induction B pour différentes températures.

— Enfin précisons que toutes les évolutions postérieures à la première fusion sont reproductibles. Elles sont rigoureusement réversibles aussi bien en fonction du champ magnétique que de la température. Toutes les mesures effectuées sont également indépendantes du sens de l'induction B. Enfin les résultats obtenus sont reproductibles : deux lames d'épaisseur identique peuvent présenter avant recuit des écarts de reproductibilité de l'ordre de 30 % mais après fusion et refroidissement ces lames présentent des caractéristiques voisines à 5 % près.

Les résultats obtenus sont donc fixés et définitifs, ils restent valables même après d'autres recuits.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) P. Huet et A. Colombani, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1626.

(2) A. Colombani et P. Huet, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 755.

(3) A. Colombani et P. Huet, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1988.

(*Laboratoire de Physique des Couches minces, Faculté des Sciences, Rouen.*)

CAPILLARITÉ. — *Goutte de liquide tombant dans un champ électrique.* Note (*) de M. **Constantin Sălceanu**, transmise par M. Jean Lecomte.

L'auteur étudie expérimentalement la chute d'une goutte d'eau en fonction de deux paramètres : différence de potentiel appliquée et distance de chute contre la platine d'un électromètre. A la suite, il donne une interprétation du phénomène de la charge électrique qui accompagne la goutte.

Dans une Note antérieure ([1]) concernant le potentiel électrique produit par la chute d'une goutte de liquide sur la platine d'un électromètre sensible, nous avons étudié le comportement de la charge électrique d'une goutte d'eau tombante, en fonction de la grandeur du potentiel électrique appliqué à l'électrode d'échappement de la goutte, tout en conservant la distance entre celui-ci et la platine de l'électromètre.

Dans la présente Note, nous étudions cette chute, dans le cas de l'eau, en appliquant quatre potentiels auxiliaires à l'électrode d'échappement de la goutte, en variant cette fois la distance de chute et en consignant pour chaque cas étudié, les potentiels marqués par l'électromètre.

Pour chaque potentiel appliqué, nous avons modifié la distance entre l'électromètre et l'électrode à l'aide des plusieurs étalons métalliques mobiles, variant l'un de l'autre de 1 mm comme hauteur. Les résultats sont insérés dans un tableau suivi d'un diagramme.

Eau ($t = 20°C$).

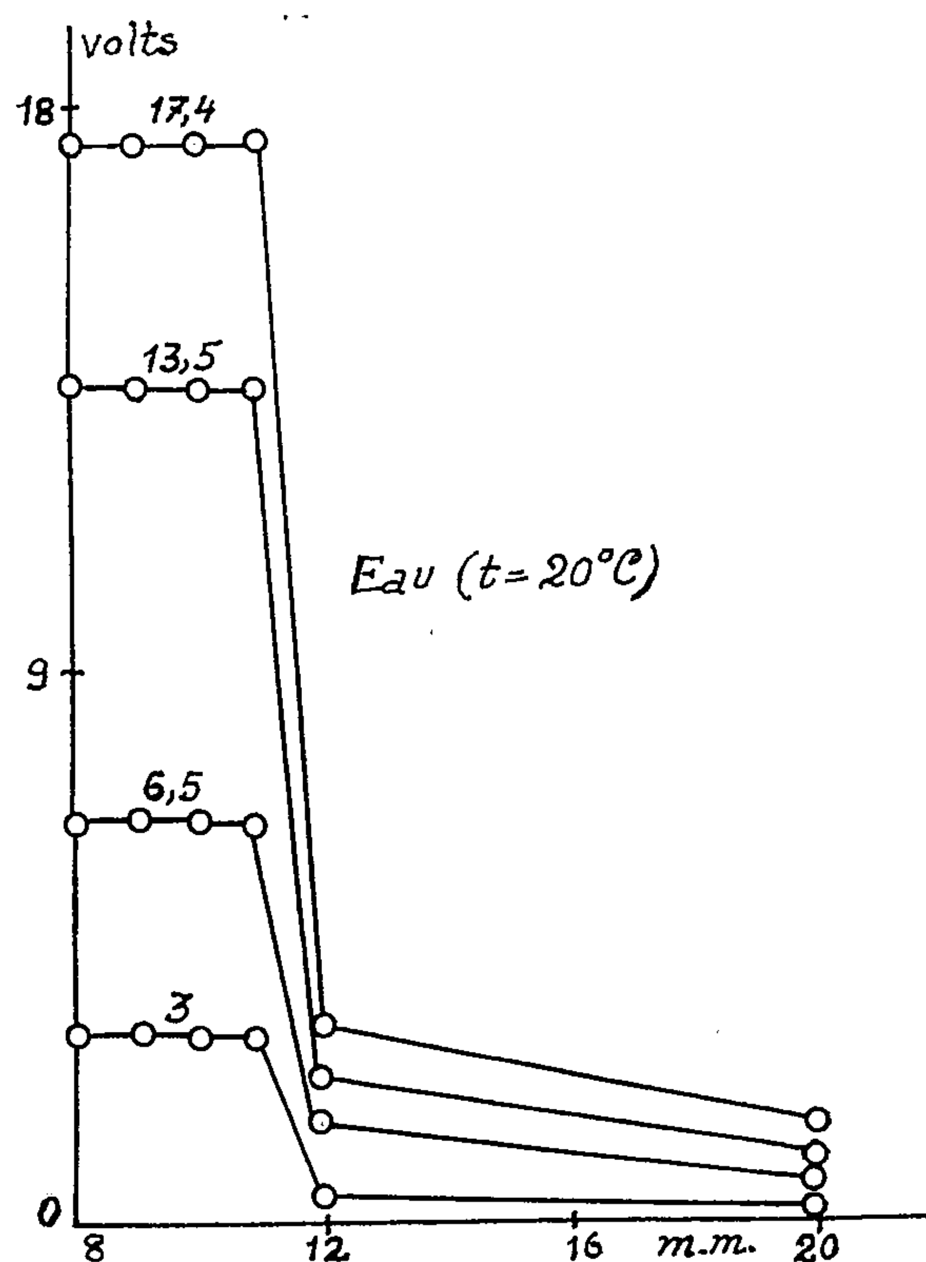
Écart (mm).	3 V.	6,5 V.	13,5 V.	17,4 V.
8	3	6,5	13,5	17,4
9	3	6,5	13,5	17,4
10	3	6,5	13,5	17,4
11	3	6,5	13,5	17,4
12	0,23	0,60	0,81	1,38
13	0,23	0,52	0,69	1,15
14	0,23	0,45	0,58	1,15
15	0,23	0,45	0,50	0,95
17	0,23	0,43	0,50	0,80
20	0,23	0,43	0,50	0,79

Le diagramme montre une chute nette entre 11 et 12 mm d'écartement des deux pièces métalliques, pour tous les potentiels appliqués. Cela ne peut pas s'expliquer par l'affaiblissement du champ électrique, car le phénomène reste le même pour 17,4 V ou pour 3 V.

L'autre branche de cette variation du potentiel de la goutte décroît lentement et provient de la charge rémanente de la goutte, qui croît avec la valeur du potentiel appliqué. Elle n'est pas due, dans aucun cas, au potentiel de contact de la goutte avec la platine métallique de l'électromètre. En effet, si l'on met à la terre la pièce métallique d'échappement

des gouttes, le potentiel électrique communiqué à l'électromètre reste nettement à zéro.

Vu que les liquides dipolaires comme l'acétone et le nitrobenzène, qui possèdent un moment électrique fort différent de celui de l'eau, ont donné des variations presque identiques et de même que l'eau chauffée à 40°C a eu un comportement pareil que l'eau à 20°C, nous nous permettons de formuler dans ce qui suit, un mode d'explication du phénomène de la charge électrique, qui accompagne la goutte de liquide tombante, dans nos conditions de travail.



Dans chaque liquide, considéré comme pur, il existe des quantités d'impuretés non filtrées, soit de l'atmosphère (CO_2, NH_3, etc.) soit des parois du vase qui l'enferme (silicates de Na, Ca, etc.). Ces impuretés ne se dissocient en ions qu'en présence des molécules dipolaires. D'où l'influence qualitative marquée par nos expériences entre les liquides polaires et non polaires.

Sous l'influence d'un champ auxiliaire, la goutte de liquide ayant des charges libres (ions) se polarise. Nous nous imaginons cette polarisation comme un faible déplacement entre les charges positives et négatives. L'accroissement du champ électrique provoquera une augmentation du déplacement entre les deux charges opposées et à la rupture, la goutte présentera une charge agrandie de même signe que celui de l'électrode.

La quantité des ions libres, dans la goutte en formation, n'influence pas le phénomène, une quantité plus grande de ions libres correspondant aux distances plus petites entre ceux-ci et inversement. Aussi la concentration ou bien la nature du solvant n'influencent pas le phénomène.

Par cette considération, on peut expliquer le fait que les substances dipolaires n'interviennent dans le phénomène électrique de la goutte tombante que par leur présence seulement et non par la valeur absolue du moment dipolaire.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 142; *voir* aussi 253, 1961, p. 1657 et 255, 1962, p. 1299.

(*Université de Timişoara, Roumanie.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination du potentiel de décharge des ions fer à partir des courbes polarographiques dans l'eutectique* NaCl-KCl *et dans* NaCl *à la fusion.* Note (*) de M. **Saül Ziolkiewicz** et Mme **Geneviève Darmois**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons exposé dans une Note précédente [1] notre technique expérimentale. Remarquons que la valeur d'équilibre du potentiel est très rapidement atteinte, aussi bien pour des intensités très faibles (de l'ordre de 20 mA) que pour des intensités allant jusqu'à 20 A. Nous effectuons plusieurs cycles pour une même cellule. La température, mesurée par un thermocouple Pt-Pt rhodié, est maintenue constante pendant toute la durée de l'expérience.

L'examen des polarogrammes montre :

— que les mesures sont parfaitement reproductibles sur plusieurs cycles. On note parfois dans la zone de 6 à 7 A un léger écart qui est dû à l'échauffement du bain par effet Joule. La température du bain peut osciller entre 3 et 5°C car la thermorégulation du four se fait avec retard par suite de l'inertie thermique;

— que les points sont alignés (plus nombreux vers les faibles intensités);

— que l'extrapolation à la limite des courbes [2] donne des valeurs des tensions de décomposition indiquées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU I.

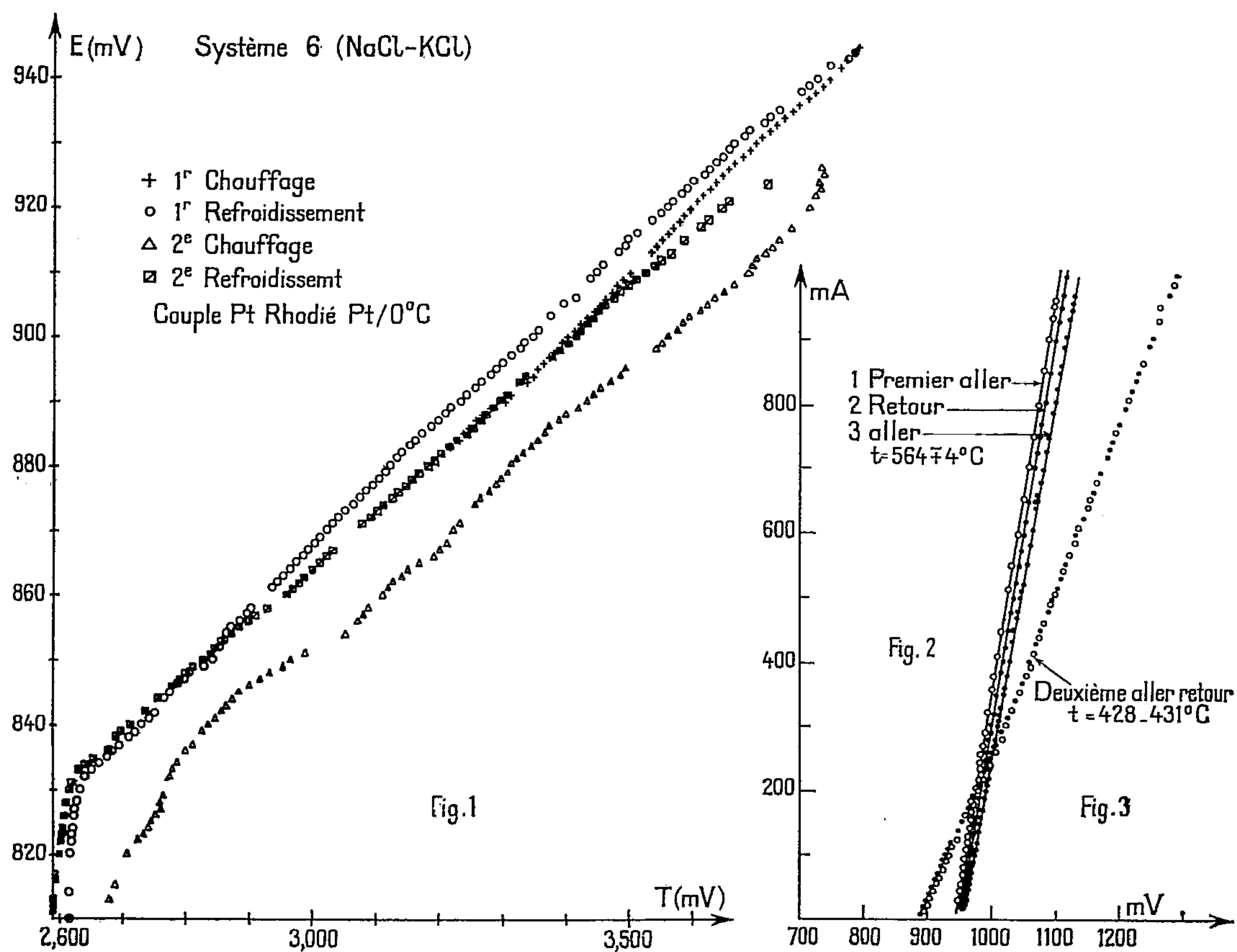
Fraction molaire.	Variation de I.	Température des relevés (°C).	Aller. V_{d_1}.	Aller. V_{d_2}.	Retour. V_{d_1}.	Retour. V_{d_2}.	
0,43...	0-3 A	449-452	875 ± 5	910 ± 5	885 ± 5	920 ± 5	1er aller-retour
	0-3 »	449-452	880 ± 5	920 ± 5	885 ± 5	920 ± 5	2e » »
	0-1000 mA	448-455	880 ± 5	930 ± 5	895 ± 5	930 ± 5	3e » »
	0-1000 »	450-452	885 ± 5	915 ± 5	-	-	4e » »
0,37...	0-1000 mA	450 ± 2	870 ± 5	910 ± 5	890 ± 5	925 ± 5	1er aller-retour
	0-1000 »	450 ± 2	885 ± 5	925 ± 5	890 ± 5	925 ± 5	·e » »
0,37...	0-1000 mA	398 ± 2	875 ± 5	925 ± 5	880 ± 5	920 ± 5	1er aller-retour
	0-1000 »	400 ± 2	875 ± 5	930 |+ 5	880 ± 5	935 ± 5	2e » »
0,37...	0-1000 mA	428-431	880 ± 5	905 ± 5	880 ± 5	905 ± 5	2e aller-retour
	0-1000 »	431-435	890 ± 5	915 ± 5	890 ± 5	915 ± 5	3e » »
	0-1000 »	460-464	910 ± 5	945 ± 5	910 ± 5	945 ± 5	4e » »
	0-1000 »	465 ± 5	910	945 ± 5	910 ± 5	945 ± 5	5e » »
	0-1000 »	510 ± 2	910 ± 5	975 ± 5	940 ± 5	965 ± 5	6e » »
	0-1000 »	510-514	940 ± 5	970 ± 5	945	970	1er » »
0,43...	0-1000 mA	390-394	842 ± 2	910 ± 2	864 ± 2	910 ± 5	1er aller-retour
	20-2,3 A	398-403	875 ± 10	910 ± 10	890 ± 10	910 ± 10	2e » »
	0-1000 mA	398-401	875 ± 5	910 ± 5	890 ± 5	910 ± 5	3e » »
	0-1000 »	398-402	885 ± 5	925 ± 5	-	-	-

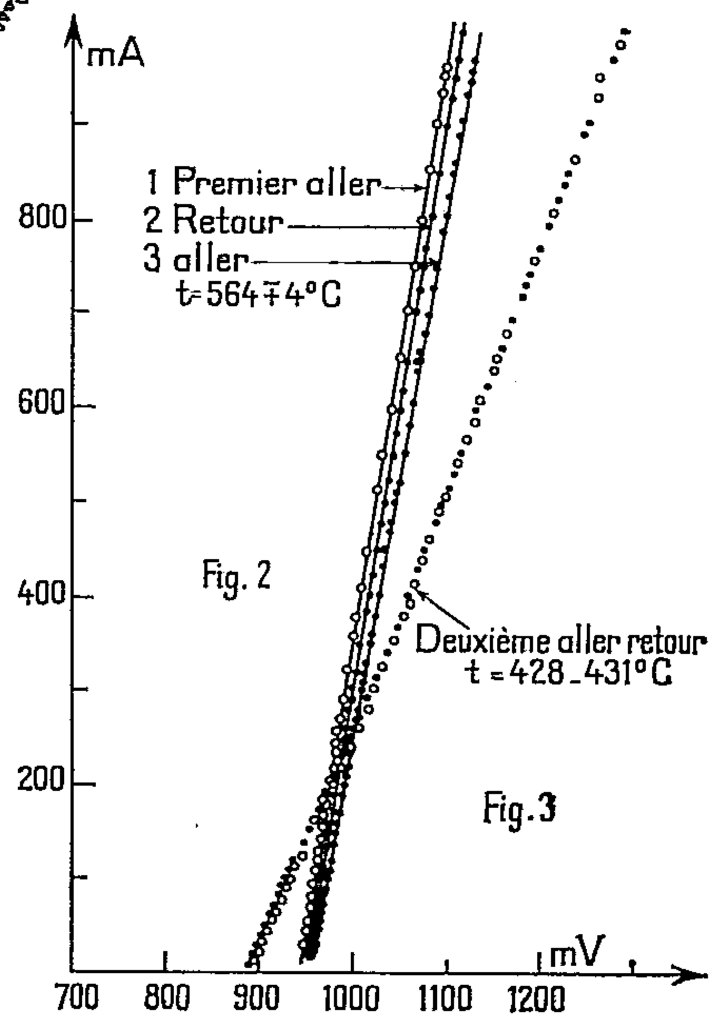
(Les erreurs indiquées sur les valeurs V_{d_1} et V_{d_2} correspondent au manque de précision de lecture sur le graphique)

— que le polarogramme est une droite si l'électrolyte support est l'eutectique KCl-NaCl (tableau II, *fig.* 2) et deux demi-droites de pentes différentes si l'électrolyte support est NaCl (*fig.* 3).

TABLEAU II.

Fraction molaire en $FeCl_2 4H_2O$.	Température de fusion (°C).	1er aller-retour. Température du relevé (°C).	1er aller-retour. Variation de I (mA).	1er aller-retour. V_d (mV). Aller.	1er aller-retour. V_d (mV). Retour.	2e aller-retour. Température du relevé (°C).	2e aller-retour. Variation de I (mA).	2e aller-retour. V_d (mV). Aller.	2e aller-retour. V_d (mV). Retour.
0,33...	329	538	20-4000	920 ± 10	920 ± 10	–	–	–	–
	329	544	20-4000	920 ± 10	920 ± 10	544	20-4000	920 ± 10	920 ± 10
	329	564	20-6000	930 ± 5	940 ± 5	564	20-6000	940 ± 5	940 ± 5
	329	564	20-3000	942 ± 2	947 ± 2	564	20-3000	948 ± 2	948 ± 2
	329	564	0-1000	940 ± 5	945 ± 5	564	0-1000	940 ± 5	940 ± 5
0,38...	364	572	0-5000	920 ± 5	912 ± 5	575	0-5000	900 ± 5	910 ± 5
	364	572	0- 500	928 ± 5	920 ± 5	572	0-4000	900 ± 5	910 ± 5





L'allure de cette dernière courbe indique que la réduction s'effectue en deux stades. Ce résultat a été signalé par Delimarski, Skobec et Beremblum [3] pour un bain de $FeCl_3$ (5 mol %) dissous dans $AlCl_3$, NaCl équimoléculaire à la température de 300°. Les potentiels de décharge

obtenus par Hamer, Malmberg, Rubin et Delimarski ([4]) à partir des données théoriques et en fonction de la température sont pour :

	t (°C).....	600.	700.	800.	1000.
$FeCl_2$	(V_d)...........	1,207	1,163	1,118	1,050

	t (°C).....	300.	400.
$FeCl_3$	(V_d)...........	1,023	0,962

Nous avons procédé, à l'étude thermodynamique des piles :



$$Fe-FeCl_3\,NaCl-KCl\,C^+(Cl_2), \qquad Fe-FeCl_3\,LiClK-Cl\,C^+(Cl_2)$$

dans les mêmes conditions expérimentales que celles relatives à l'établissement des polarogrammes. Le bain est un résidu d'électrolyse provenant du compartiment anodique, il ne contient au départ que $FeCl_3$ dissous dans l'électrolyte support. Nous avons mesuré par la méthode d'opposition la f. é. m. de la pile lors de l'évolution thermique lente et régulière. Nous avons suivi l'évolution de la d. d. p. de la pile au cours d'échauffement et refroidissement successifs sur huit essais.

La figure 1 relative à quelques-uns de ces essais permet les conclusions suivantes dans nos conditions expérimentales :

— La d. d. p. varie linéairement en fonction de la température (écart maximal de 2 mV entre les points expérimentaux et la droite qu'ils déterminent);

— les pentes des droites sont différentes;

— pour deux évolutions thermiques successives les valeurs de la d. d. p. relatives à une même température ne sont pas reproductibles.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

([1]) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3411.

([2]) M. Le Blanc, *Z. Phys. Chem.*, 8, 1891, p. 289; 12, 1893, p. 833.

([3]) Delimarski, Skobec et Beremblum, *J. Phys. Chim.*, 1948, p. 1108-1115.

([4]) Hamer, Malmberg et Rubin, *J. Electroch. Soc.*, 1956, p. 1298.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE DES RADIATIONS. — *Effet du rayonnement γ du cobalt 60 sur le diphényl-mercure.* Note (*) de MM. **Charles Heitz** et **Jean-Pierre Adloff**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

Les composés organométalliques ont peu retenu l'attention jusqu'à présent, en Chimie des radiations. Cramer et Burton [(1), (2)] ont irradié des solutions de composés tétraphénylés de silicium, germanium, étain et plomb dans le benzène, et noté l'effet de ces solutés sur les rendements radiochimiques du solvant.

Nous décrivons les effets du rayonnement γ du cobalt 60 sur le diphényl-mercure en solution dans le benzène et dans le chloroforme.

Technique expérimentale. — Le diphényl-mercure (Ph_2Hg) est préparé par action du chlorure mercurique, marqué par ^{203}Hg, sur le bromure de phényl-magnésium dans l'éther; il est purifié par recristallisations répétées puis dissous dans le solvant. Les irradiations sont effectuées en absence d'air dans des ampoules scellées, sous une intensité de 25.10^{18} $eVh^{-1}.cm^{-3}$.

Au cours de l'irradiation des solutions dans le benzène, du mercure métallique précipite; il est séparé par centrifugation. La solubilité du mercure dans le benzène étant négligeable, la mesure de l'activité spécifique de la solution permet d'évaluer l'importance de la destruction de Ph_2Hg, mais ne donne cependant pas de renseignement sur l'état chimique du mercure resté en solution. La chromatographie sur papier avec l'éluant butanol-éthanol-ammoniaque, ne révèle aucune nouvelle forme organique du mercure dans les solutions benzéniques; dans le chloroforme apparaît du chlorure de phényl-mercure. L'hydrogène, le diphényle (Ph_2) et les produits hydrogénés du diphényle (Ph_2H) ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Résultats. — La destruction de Ph_2Hg a été déterminée en fonction de la dose pour des solutions dans le benzène dont les concentrations étaient comprises entre $2,2.10^{-4}$ M et 10^{-1} M (*fig.* 1). La variation des rendements initiaux G (—Ph_2Hg) en fonction de la concentration suit la loi

$$G_i = G_0(1 - e^{-\alpha C}) + \beta C,$$

C étant la concentration en moles par litre, $\alpha = 230 \pm 20$, $\beta = 12 \pm 1$, $G_0 = 1 \pm 0,1$ (*fig.* 2).

Le rendement en hydrogène G (H_2) a la même valeur que pour le benzène pur, ce qui est en accord avec les résultats de Cramer et Burton qui n'observent aucune variation du rendement en hydrogène en irradiant des solutions de composés tétraphénylés dans le benzène. La formation de diphényle est représentée sur la figure 3 pour plusieurs concentrations en Ph_2Hg, ainsi que pour le benzène pur. La courbe en traits discontinus représente la quantité de diphényle qui devrait être obtenue en solu-

tion 10^{-1} M si tous les radicaux C_6H_5 se dimérisaient. Le rendement en produits hydrogénés du diphényle (*fig.* 4) est beaucoup plus important que pour le benzène pur. Enfin, la formation de radicaux a été mise en évidence par la mesure de la vitesse de disparition du DPPH (*fig.* 5).

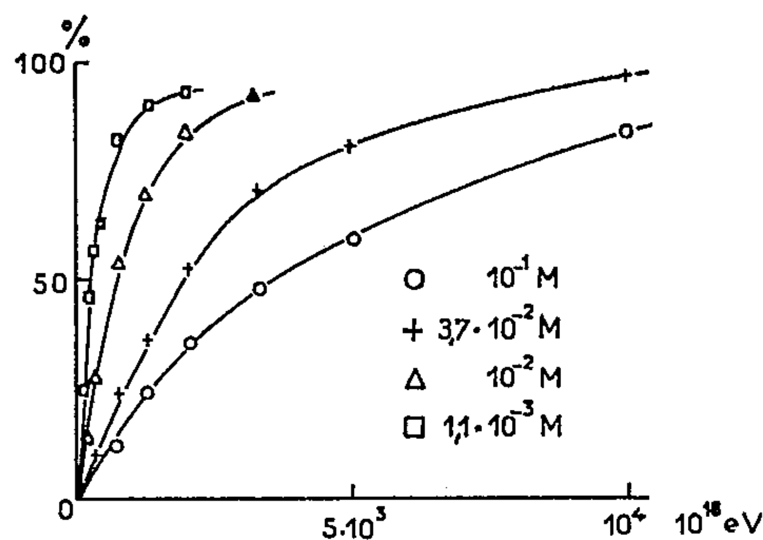


Fig. 1.

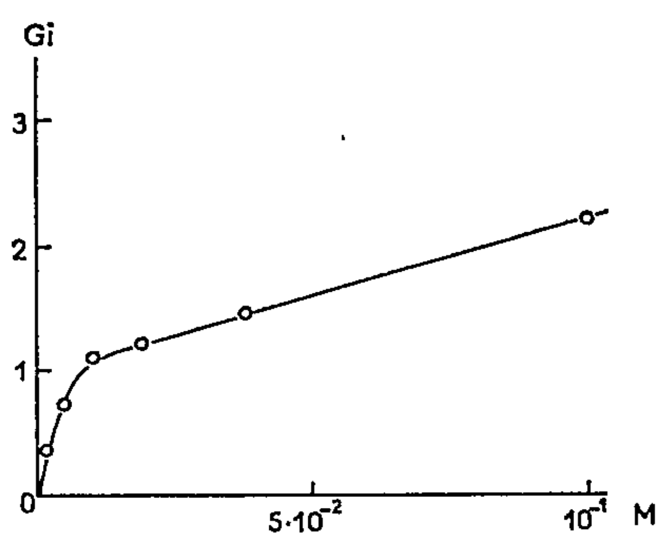


Fig. 2.

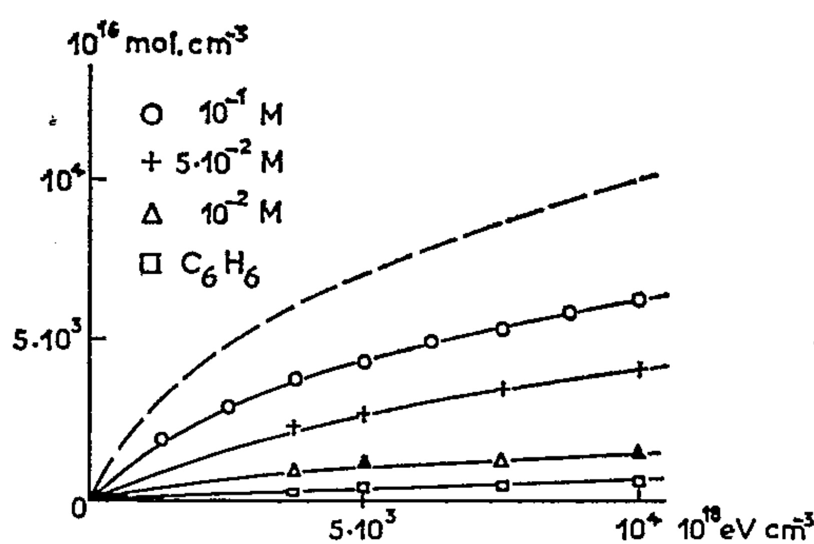


Fig. 3.

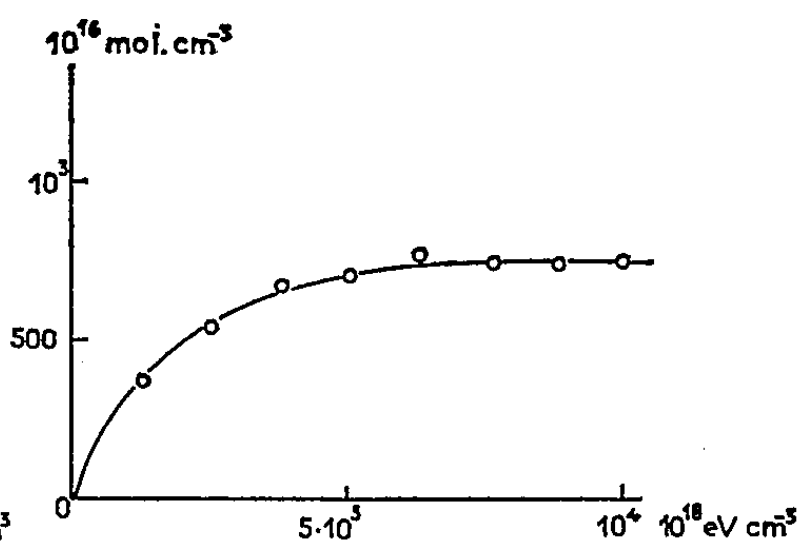


Fig. 4.

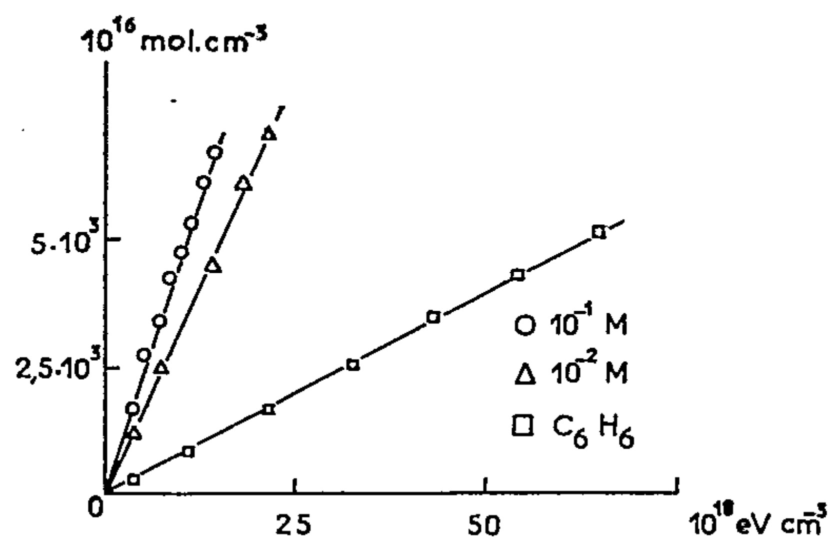


Fig. 5.

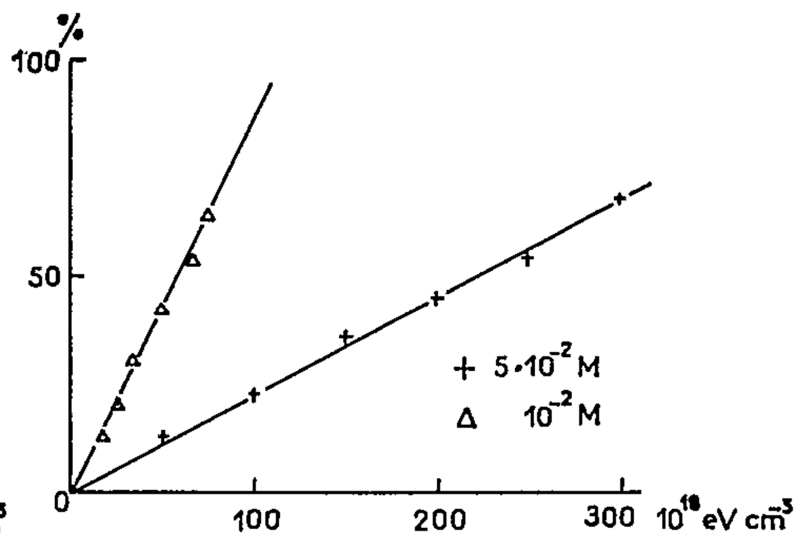


Fig. 6.

Interprétation. — Nos résultats mettent en évidence la radiosensibilité de la liaison entre le mercure et les groupements C_6H_5, ainsi que l'existence d'un effet direct et indirect du rayonnement.

Ce dernier effet est observé pour les solutions de concentration égale ou inférieure à 10^{-2} M. En solution 10^{-2} M, les rendements sont

les suivants : G (—Ph_2Hg) = 1,1 ; G (Ph_2) = 0,48 ; G (Ph_2H) = 0,05 et G (— DPPH) = 2,2. On voit que G (— DPPH) = 2G (—Ph_2Hg) : tous les radicaux C_6H_5 provenant de Ph_2Hg sont captés. 48 % de ces radicaux forment du diphényle selon la réaction



$$C_6H_5^{\bullet} + C_6H_6 \rightarrow (C_6H_5)_2 + H^{\bullet}.$$

Les radicaux restants conduisent à des « polymères » supérieurs non identifiés. Le mécanisme de l'effet indirect fait intervenir un transfert d'énergie d'excitation entre les molécules du solvant et le soluté :



$$C_6H_6 \rightsquigarrow C_6H_6^{*}, \qquad C_6H_6^{*} + (C_6H_5)_2Hg \rightarrow (C_6H_5)_2Hg^{*} + C_6H_6.$$

Le rendement des produits de radiolyse du benzène n'étant pas affecté par le soluté, le transfert doit se faire à partir d'un niveau d'excitation du benzène inférieur à celui entraînant la décomposition radiolytique ([3]).

L'effet direct du rayonnement sur le soluté apparaît pour les concentrations initiales en Ph_2Hg supérieures à 10^{-2} M. Pour une concentration 10^{-1} M, les G initiaux ont les valeurs

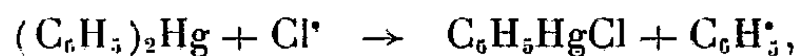
$$G(-Ph_2Hg) = 2,2 \qquad G(Ph_2) = 1,34 \qquad G(Ph_2H) = 0,13 \qquad G(-DPPH) = 3,4.$$

Dans ce cas G (—DPPH) < 2G (—Ph_2Hg) et le bilan des produits formés permet de conclure que 20 % des radicaux C_6H_5 libérés par effet direct produisent du diphényle par dimérisation ; 80 % des radicaux participent aux réactions mentionnées pour l'effet indirect.

Les courbes de la figure 6 correspondent à la destruction de Ph_2Hg en solution dans le chloroforme. Il n'apparaît pas de mercure dans les solutions irradiées, mais des cristaux de chlorure mercurique. G (—Ph_2Hg) est indépendant de la concentration initiale en soluté ; sa valeur est 7,3, du même ordre que G (ClH) du chloroforme irradié. L'attaque du soluté par les produits radiolytiques du chloroforme conduit, dans un stade intermédiaire, au chlorure de phényl-mercure (mis en évidence par chromatographie) puis au chlorure mercurique :



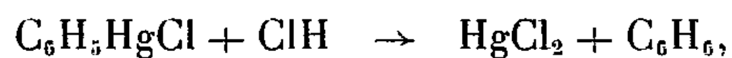
$$CHCl_3 \rightsquigarrow {}^{\bullet}CHCl_2 + Cl^{\bullet}, \qquad Cl^{\bullet} + CHCl_3 \rightarrow ClH + {}^{\bullet}CCl_3,$$



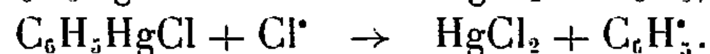
$$(C_6H_5)_2Hg + Cl^{\bullet} \rightarrow C_6H_5HgCl + C_6H_5^{\bullet},$$



$$(C_6H_5)_2Hg + ClH \rightarrow C_6H_5HgCl + C_6H_6;$$



$$C_6H_5HgCl + ClH \rightarrow HgCl_2 + C_6H_6,$$



$$C_6H_5HgCl + Cl^{\bullet} \rightarrow HgCl_2 + C_6H_5^{\bullet}.$$

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) W. Cramer et M. Burton, *Rad. Res.*, 12, 1960, p. 429.
(2) M. Burton, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 975.
(3) J. L. Kropp et M. Burton, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 1752.

(*Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg, Département de Chimie nucléaire.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Couplage de transfert de charge avec le mouvement nucléaire dans les radicaux libres aromatiques.* Note (*) de M. **Andrzej Witkowski**, transmise par M. Louis Néel.

L'hamiltonien, qui décrit le couplage d'un électron non apparié avec le mouvement nucléaire dans les radicaux libres composés de deux molécules A et B identiques a été traité dans l'approximation linéaire. Le calcul montre que seuls les modes relatifs, non complètement symétriques sont couplés avec le transfert de l'électron.

Nous considérons un radical libre composé de deux molécules aromatiques A et B reliées par des liaisons chimiques simples et ayant une orientation fixe. Nous supposons que les ions A et B pris séparément sont dans un état électronique non dégénéré. L'électron non apparié peut se localiser sur A et B, et entraîne donc une double dégénérescence si l'on néglige l'interaction entre A et B.

Un exemple d'un tel système est l'ion mononégatif d'un α, ω-diphénylalcane ([1]) [φ—$(CH_2)_n$—φ] où la résonance paramagnétique électronique montre le transfert de l'électron non apparié entre les groupes phényles [([2]), ([3])].

Mc Connell a montré qu'une chaîne polyméthylique contenue dans ces radicaux peut être remplacée avec une approximation raisonnable par un pseudo-potentiel qui correspond au transfert direct de l'électron entre les cycles.

Nous désignons respectivement par ψ_A^N, ψ_A^I les fonctions d'onde de la molécule neutre A et de l'ion, par T_A et h_A l'énergie cinétique des noyaux et l'hamiltonien électronique, et par X_A, Q_A les coordonnées électroniques et nucléaires.

Dans l'approximation adiabatique

$$(1)\qquad \begin{cases} h_A\psi_A^N(X_A, Q_A) = V_A^N(Q_A)\,\psi_A^N(X_A, Q_A), \\ h_A\psi_A^I(X_A, Q_A) = V_A^I(Q_A)\,\psi_A^I(X_A, Q_A), \end{cases}$$

l'hamiltonien total H du radical libre est égal à

$$(2)\qquad H = H_A + H_B + V_{AB} + T_L,$$

où $H_A = T_A + h_A$, etc., V_{AB} est le potentiel d'interaction entre A et B, et T_L est l'énergie cinétique de leur mouvement relatif décrit par la coordonnée L. Nous allons supposer que V_{AB} est une fonction de X_A, X_B et L et que V_{AB} est petit par rapport à la séparation des états électroniques dans chaque molécule A et B.

La fonction d'onde d'ordre zéro est de la forme

$$(3)\qquad \psi = \alpha(Q_A, Q_B, L)\,\psi_A^N\psi_B^I + \beta(Q_A, Q_B, L)\,\psi_A^I\psi_B^N = \alpha\varphi_1 + \varphi_2,$$

où α et β sont à déterminer.

En supposant φ_1, φ_2 orthornormées et en négligeant le commutateur (T_A, φ) nous trouvons à partir des équations (2) et (3), l'équation qui détermine α et β :

$$(4) \quad \begin{cases} (T_A + T_B + V_A^N + V_B^I)\alpha + \langle \varphi_1 | V_{AB} | \varphi_1 \rangle \alpha + \langle \varphi_1 | V_{AB} | \varphi_2 \rangle \beta + T_L \alpha = E\alpha, \\ (T_A + T_B + V_A^I + V^N)\beta + \langle \varphi_2 | V_{AB} | \varphi_2 \rangle \beta + \langle \varphi_2 | V_{AB} | \varphi_1 \rangle \alpha + T_L \beta = E\beta. \end{cases}$$

En utilisant la propriété d'hermiticité

$$(5) \quad \langle \varphi_1 | V_{AB} | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_2 | V_{AB} | \varphi_1 \rangle = g$$

et en appliquant l'opération de symétrie qui échange A et B (par exemple le centre ou le plan de symétrie de la molécule, selon que le α, ω-diphényl-alcane considéré contient un nombre impair ou pair du groupe $—CH_2—$), nous trouvons

$$(6) \quad \langle \varphi_1 | V_{AB} | \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_2 | V_{AB} | \varphi_2 \rangle = h_L - T_L,$$

l'hamiltonien fondamental est donc

$$(7) \quad \bar{h} = \frac{1}{2}(T_A + T_B + V_A^N + V_A^I + V_B^N + V_B^I) + \frac{1}{2}(V_B^I - V_B^N + V_A^N - V_A^I)\sigma_3 + g\sigma_1 + h_L,$$

où σ_1, σ_3 désignent les matrices de spin. Une équation analogue a été trouvée dans d'autres cas [(4), (5)].

Dans l'approximation harmonique

$$(8) \quad \begin{cases} V_A^N = \frac{1}{2}\sum_i K^i Q_A^{i2}, \\ V_A^I = \nu_0 + \sum_i l_i Q_A^i + \frac{1}{2}\sum_i K'^i Q_A^{i2}, \end{cases}$$

en supposant g constant et en soustrayant les modes L et la constante ν_0 de l'équation (7), et en introduisant les coordonnées normales

$$q_1^i = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_A^i + Q_B^i), \qquad q_2^i = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_A^i - Q_B^i),$$

l'équation (7) se transforme en

$$(8) \quad h = h_1 + h_2 + \Delta V \sigma_3 + g\sigma_1,$$

avec

$$(10) \quad \begin{cases} h_1 = \sum_i \frac{P_1^{i2}}{2M} + \sum_i \frac{1}{\sqrt{2}} l^i q_1^i + \frac{1}{4}\sum_i (K^i + K'^i) q_1^i, \\ h^2 = \sum_i \frac{P_2^{i}}{2M} + \frac{1}{4}\sum_i (K'^i + K^i) q_2^{i2}, \\ \Delta V = \frac{1}{2}\sum_i \left[\frac{1}{\sqrt{2}} l_i + (K'^i - K^i) q_2^i\right] q_1^i, \end{cases}$$

où P_1^i, P_2^i désignent les quantités de mouvement conjuguées de q_1^i, q_2^i.

Si l'on considère $(K''^i - K'^i)$ petit, ΔV ne contient que le terme linéaire.

Dans ces approximations l'équation (9) montre que les modes q_1 sont séparés et il en découle que seulement les modes non complètement symétriques q_2^i sont couplés avec le transfert de charge de l'électron non apparié entre les cycles.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) H. M. Mc Connell, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 508.
(2) S. I. Weissmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6462.
(3) V. V. Voevodskii, S. P. Solodornikov et V. M. Chibrikin, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 129, 1959, p. 1082.
(4) A. Witkowski et W. Moffitt, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 872.
(5) A. Witkowski, *Roczniki Chem.*, 35, 1961, p. 1399.

(*Laboratoires de Résonance magnétique et de Chimie organique physique, Centre d'Études nucléaires de Grenoble* et *Département de Chimie théorique, Université Jagellonienne, Cracovie, Pologne.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Attribution au système* $^1\Pi - {}^1\Delta$ *de* NH *d'un groupe d'émissions observées dans les flammes atomiques de l'azote. Observations sur le dard orangé de l'azote.* Note (*) de

MM. **Pierre Goudmand**, **Guy Pannetier**, Mlle **Odile Dessaux** et M. **Louis Marsigny**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude de la structure fine du spectre du dard obtenu après le passage de l'azote dans une décharge électrique en régime dynamique rapide, a été entreprise. Elle a permis d'attribuer des raies du système $^1\Pi - {}^1\Delta$ de NH à plusieurs émissions apparaissant dans les flammes atomiques de l'azote et des composés organiques dont l'une était jusqu'ici considérée comme la bande $v' = v'' = 5$ du système $^3\Pi_u - {}^3\Pi_g$ de N_2.

1. *Introduction.* — Dans un récent article, K. R. Jennings et J. W. Linnett avaient signalé, sans leur attribuer un émetteur, un système de bandes vers 3 290 Å (¹). Plus tard, deux d'entre nous (G. P.-L. M.) et H. Guenebaut ont identifié deux d'entre elles aux bandes 3,3 et 4,4 du système $^3\Pi_u - {}^3\Pi_g$ de N_2 (²); une troisième ($\lambda = 3\,259{,}2$ Å) avait été attribuée à la bande 5,5 de ce même système.

Dernièrement Y. Tanaka et A. S. Jursa ont observé dans une luminescence apparaissant sous certaines conditions (³) dans la décharge électrique à travers l'azote, quatre groupes de faibles bandes dégradées vers le rouge. Les auteurs ont proposé chacun d'eux comme étant les branches de bandes du système $^3\Pi_u - {}^3\Pi_g$ de N_2 issues du niveau supérieur $v' = 5$. En particulier, la bande 5,5 se situerait ainsi vers 3 244 Å. Ce résultat semble correct :

1° l'observation a été faite sur plusieurs bandes apparaissant avec la même structure;

2° L'état $^3\Pi_u$ de N_2 est affecté par une forte prédissociation causée par l'intersection de sa courbe d'énergie potentielle avec celle de la molécule instable N_2 ($^4S + {}^2D$) vers 97 970 cm⁻¹ au-dessus du niveau $v' = 4$. L'existence d'un cinquième niveau vibrationnel d'énergie légèrement supérieure (de l'ordre de 98 350 cm⁻¹) n'est pas impossible du fait de la forme de la courbe d'énergie potentielle caractéristique d'une répulsion; cependant, le voisinage de celle-ci perturberait fortement l'état $v' = 5$ auquel les constantes connues de N_2 ($^3\Pi_u$) ne seraient plus applicables : c'est le cas des bandes signalées par Y. Tanaka et A. S. Jursa.

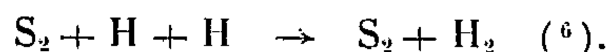
2. *Résultats expérimentaux.* — Dans le but de préciser l'origine de l'émission à 3 259,2 Å ainsi que de deux autres ($\lambda = 3\,271{,}5$ Å et $\lambda = 3\,279{,}05$ Å) observées dans toutes les flammes atomiques de l'azote avec des hydrocarbures (i. e. CH_2N_2) nous avons été amenés à examiner le spectre du dard orangé qui apparaît à la sortie du tube à décharge contenant de l'azote avant la région jaune de la postluminescence de

Lewis-Rayleigh (caractérisée par l'émission exclusive, dans le domaine spectral étudié, du premier système $^3\Pi_g - {}^3\Sigma_u$ de l'azote).

Ce dard apparaît analogue à la luminescence rose de G. E. Beale et H. P. Broida [4] : en dehors du premier système positif son spectre a permis d'identifier les systèmes $^3\Pi_u - {}^3\Pi_g$ de N_2 [avec une distribution vibrationnelle anormale — absence des bandes 1,1 et 2,2 — par rapport à celle observée dans la décharge électrique [5]] et $^2\Sigma_u^+ - {}^2\Sigma_g^+$ de l'ion N_2^+, ainsi que l'émission des bandes 0,0 des systèmes $^3\Pi - {}^3\Sigma$ ($\lambda = 3\,360$ Å) et $^1\Pi - {}^1\Delta$ ($\lambda = 3\,240,1$ Å) de NH. La formation de cette molécule caractérise la présence de traces d'hydrogène — sous forme de vapeur d'eau — dans l'azote pur commercial utilisé.

Les émissions signalées ci-dessus étaient toutes présentes et étaient constituées par des raies, la principale à 3 257,6 Å étant celle attribuée [2] à la bande 5,5 de N_2 ($^3\Pi_u - {}^3\Pi_g$). Elles apparaissaient, tant dans le spectre du dard que dans la flamme atomique azote-diazométhane, mais avec des fluctuations d'intensité par rapport au deuxième système positif de l'azote.

Ces émissions nous ayant paru, *a priori*, liées à la présence de NH ou de l'hydrogène atomique, nous avons vérifié leur disparition, ainsi que celle de NH, par introduction de traces de H_2S dans la décharge électrique à travers l'azote : la molécule S_2 formée catalyse la recombinaison de l'hydrogène suivant :



$$S_2 + H + H \rightarrow S_2 + H_2 \quad (^6).$$

L'introduction de traces d'eau, puis d'eau lourde dans la décharge électrique provoque un renforcement des raies observées et des bandes de NH — particulièrement du système $^1\Pi - {}^1\Delta$ — dans le premier cas; un dédoublement des bandes de NH dans le second; de toutes les façons la persistance des raies ne permet pas de conclure à l'absence d'un déplacement isotopique puisqu'il y a toujours des traces de l'isotope léger de l'hydrogène dans l'azote.

Il convient de signaler ici, une particularité remarquable de l'émission de N_2^+ qui s'affaiblit fortement par rapport aux émissions de la molécule N_2 dans les flammes atomiques des produits contenant l'élément carbone, impliquant la présence du radical CN, phénomène ne se produisant pas avec d'autres combustibles tel H_2S [7].

3. *Interprétations et conclusions.* — L'application des constantes rotationnelles [8] relatives à l'émission $^1\Pi - {}^1\Delta$ de NH a montré que toutes les raies appartenant à la structure rotationnelle de la bande 0,0 correspondante, en particulier la raie à 3 257,6 Å, correspond à la superposition des raies Q_5 et P_2; le voisinage des raies Q_4, Q_3, Q_2 et des doublets R_{12} et R_{13} contribueraient à donner, sous une faible dispersion, l'aspect d'une bande dégradée vers le violet. La raie à 3 271,05 Å correspond à la superposition de Q_9 et de P_5 et l'émission à 3 279,05 Å, qui a été aussi signalée

comme une bande dégradée vers le violet, au voisinage de la raie P_6 et du doublet Q_{10}.

Il semble d'autre part que d'autres raies de NH ($^1\Pi - {}^1\Delta$) aient pu être confondues avec des émissions de l'azote (9) : la raie P_3 avec une bande de N_2^+ ($^2\Sigma_u^+ - {}^2\Sigma_g^+$) à 3 261,6 Å, la raie Q_4 et la tête de bande, à des émissions attribuées au deuxième système positif de l'azote.

La présence du radical NH ($^1\Pi$) dans le dard ou son apparition au sein de la réaction lumineuse dans une flamme atomique, conduirait à penser que sa formation est analogue à celle de NH ($^3\Pi$) c'est-à-dire relié au mécanisme cinétique de la recombinaison entre l'azote et l'hydrogène atomiques dont deux d'entre nous (G. P. et P. G.) et H. Guenebaut, ont montré qu'elle était responsable du deuxième système positif de l'azote.

L'influence des traces d'hydrogène expliquerait la très faible émission de ce système dans la flamme atomique de CCl_4 (2) en nous confirmant l'importance de l'hydrogène atomique comme intermédiaire de l'excitation du deuxième système positif hors d'un champ électrique.

Dans le but de préciser l'origine de ces deux systèmes de NH et leurs rapports, nous nous proposons d'étudier dans un prochain travail les « températures » rotationnelles de ces deux émissions et de les comparer à celles de N_2 et N_2^+.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) K. R. Jennings et J. W. Linnett, *Trans. Farad. Soc.*, 56, 1960, p. 1737.
(2) G. Pannetier, L. Marsigny et H. Guenebaut, *J. Chem. Phys. Fr.*, 1960, p. 725.
(3) Y. Tanaka et A. S. Jursa, *J. Opt. Soc. Amer.*, 51, nº 11, 1961, p. 1239.
(4) G. E. Beale et H. P. Broida, *J. Chem. Phys.*, 31, nº 4, 1959, p. 1030.
(5) Y. Tanaka, F. S. Leblanc et A. S. Jursa, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1624.
(6) M. Charton, *Rev. Inst. Fr. Petroles*, 13, nº 4, 1958, p. 639.
(7) G. Pannetier, P. Goudmand, O. Dessaux et N. Tavernier, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 91.
(8) G. Herzberg, *Spectra of diatomic molecules*, D. Van Nostrand Comp., Inc. New York, 1957.
(9) A. Stoebner, R. Delbourgo et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 136.
(10) H. Guenebaut, G. Pannetier et P. Goudmand, *J. Chem. Phys. Fr.*, 1960, p. 513.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Paris-Sud, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les periodatocobaltates III et les periodato-ferrates III*. Note (*) de MM. **François Génin**, **Léon Malaprade** et **Stanislas Scherrer**, transmise par M. Paul Pascal.

L'acide periodique et ses sels agissent sur les ions Co^{2+} à la fois comme oxydants et comme complexants. En milieu neutre ou acide, il a été obtenu des triperiodatotétracobaltates III et des periodatomonocobaltates III ([1]). Nous avons recherché quels composés pouvaient être obtenus en milieu alcalin.

Suivant l'ordre de mélange des réactifs (potasse, periodate et sel cobalteux) on obtient des résultats très différents : Soit du periodate cobalteux impur IO_6Co_2K, soit, en versant la potasse dans un mélange acide de periodate et de sel de cobalt, du periodatomonocobaltate III à côté de diperiodatocobaltate III, et ce dernier seul si l'excès de periodate est suffisant. Des ordres de mélange différents conduisent à diverses solutions colloïdales dont la couleur va du vert au brun clair, de constitution mal définie, et dont la floculation par addition de sulfate de potassium est réversible. Nous n'avons pu isoler à l'état solide pur que le diperiodato-cobaltate III de lithium. Entre tous ces composés semble exister une relation de continuité plutôt que de discontinuité, et qui résulte de ce qu'ils proviennent probablement de la condensation avec des restes periodiques d'hydroxydes cobaltiques polymérisés à des degrés variables. Des titrages pH-métriques montrent que cette condensation, si on la considère comme effectuée sur l'anion $IO_6H_3^{2-}$, a lieu sans libération ni absorbtion d'ions H^+.

Il y a analogie entre ces caractères et ceux des periodatoferrates III [déjà connus comme réactifs du lithium ([2])]. En milieu très alcalin, on peut amener en solution limpide, mais floculable, jusqu'à six atomes de fer III par anion $IO_6H_3^{2-}$. A $\lambda = 4900$ Å, pour un mode d'obtention déterminé et une concentration fixe en periodate, l'absorbance de ces solutions est proportionnelle à leur concentration en fer pour des teneurs Fe/I supérieures à 1. La réaction correspond encore à une union entre hydroxydes ferriques et anion $IO_6H_3^{2-}$ sans libération ni absorbtion d'ions H^+. Cela pourrait correspondre à l'équation : $Fe(OH)_3 + IO_6H_3^{2-} = (FeIO_6)^{2-} + 3H_2O$. Mais en additionnant les solutions periodato-ferriques de nitrate de sodium, on obtient des précipités cristallins contenant 3 (K, Na) pour 1 I; l'anion est donc au moins trivalent, et doit contenir soit des ions OH^-, soit des radicaux —OH acides laissés sur l'atome d'iode (ou l'atome de fer) après condensation par déshydratation d'hydroxydes ferriques plus ou moins polymérisés avec l'anion $(OH)_3IO_3^{2-}$: les periodato-ferrates III alcalins, cristallisés, ont en effet des rapports Fe/I variables et non simples, alors que le rapport I/K, Na reste voisin de 3.

Une étude radiocristallographique (méthode Debye-Scherrer) a été faite sur des cristaux présentant des rapports Fe/I égaux respectivement à

$$1,38 (1,35 - 1,40), \quad 1,31 (1,28 - 1,33) \quad \text{et} \quad 1,27 (1,25 - 1,28).$$

Nous indiquons entre parenthèses les valeurs extrêmes obtenues par des méthodes différentes.

Tous trois donnent des spectres pratiquement identiques, et nettement différents de ceux du periodate bipotassique et du periodate mixte de sodium et potassium (non encore décrit) $IO_6H_2 (K, Na)_3, xH_2O$.

Il est probable que les solutions renferment des mélanges d'ions complexes dont la diversité résulte de celle du degré d'association de l'hydroxyde ferrique avant sa condensation avec l'anion periodique.

(*) Séance du 5 décembre 1962.

(1) L. MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (5), 6, 1939, p. 223.

(2) O. PROCKE et A. SLOUF, *Coll. Trav. Chim. Tchec.*, 11, 1939, p. 273.

(*Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences de Nancy.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Séléniures d'yttrium, de gadolinium, de dysprosium et d'erbium.* Note (*) de Mlle **Micheline Guittard**, MM. **Jean Flahaut** et **Louis Domange**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les séléniures des premiers éléments de la série des terres rares, du lanthane au samarium inclus, ont un domaine d'homogénéité qui s'étend entre les compositions $LSe_{1,5}$ (L_2Se_3) et $LSe_{1,33}$ (L_3Se_4), analogue à celui observé avec les sulfures. Ce domaine a le type cristallin du phosphure de thorium Th_3P_4 [Benacerraf et Mlle Guittard (1)]. Dans le cas du séléniure de gadolinium, deux formes cristallines particulières désignées par A et B ont été signalées par Benacerraf (2) pour le composé Gd_2Se_3. Elles sont obtenues respectivement vers 800 et 1 000°C tandis que la phase Th_3P_4 ne s'observe que pour des compositions plus pauvres en sélénium. Dans la présente Note, nous compléterons les résultats précédents et les étendrons à quelques-uns des derniers éléments de la série des terres rares, et à l'yttrium, pour lesquels aucune indication n'a été publiée jusqu'ici.

Les préparations des séléniures sont faites par union directe des éléments, dont on chauffe des mélanges en proportions voulues dans des ampoules de silice scellées sous vide, d'abord à température progressivement croissante, puis ensuite à température constante, pendant 8 à 15 jours. Les deux éléments sont, soit intimement mélangés, soit nettement séparés dans l'ampoule de telle façon que le sélénium n'intervienne qu'en phase vapeur. Dans ce dernier cas les produits obtenus sont généralement mieux cristallisés. Suivant le métal considéré, les composés stœchiométriques L_2Se_3 existent sous divers types cristallins que nous étudierons successivement.

Gd_2Se_3 *et* Dy_2Se_3. — Dans le cas du gadolinium et du dysprosium, dans tout l'intervalle de température de chauffe compris entre 800 et 1 200°C, les composés stœchiométriques L_2Se_3 possèdent des diagrammes de rayons X presque identiques à celui de U_2S_3. On sait que la structure de ce dernier composé est orthorhombique du type Sb_2S_3, et nous avons pu interpréter les raies des diagrammes de poudre à l'aide des indices caractéristiques de cette structure. Nous obtenons alors les paramètres et les densités suivants :

Gd_2Se_3 :	$a = 11,2$ Å,	$b = 10,9$ Å,	$c = 4,41$ Å,	$d_{calc} = 6,8$,	$d_4^0 = 6,90$;
Dy_2Se_3 :	$a = 11,1$ Å,	$b = 10,8$ Å,	$c = 4,39$ Å,	$d_{calc} = 7,1$,	$d_4^0 = 7,21$.

Cette variété du séléniure de gadolinium est identique à celle décrite par Benacerraf (2) sous la forme B. Nous n'avons pu retrouver la forme A de cet auteur.

Er_2Se_3 *et* Y_2Se_3 *et deuxième forme de* Dy_2Se_3. — Les séléniures d'yttrium et d'erbium possèdent, pour la composition stœchiométrique L_2Se_3, et

quelle que soit la température de leur formation de 600 à 1 350°C, des diagrammes de rayons X différents des précédents. On remarque particulièrement sur ces diagrammes des réflexions très intenses caractéristiques de la structure cubique à faces centrées, auxquelles s'ajoutent de nombreuses réflexions peu intenses qui peuvent être considérées comme des raies de surstructure. L'étude de la structure cristalline de ces composés est actuellement en cours et nous donnerons seulement ici les paramètres de la sous-structure cubique à faces centrées. Il est à souligner que le cube élémentaire de ces réseaux est très légèrement déformé, car les raies les plus éloignées des diagrammes se divisent en plusieurs raies extrêmement voisines, et nous ne pouvons donner que l'ordre de grandeur d'un paramètre moyen. Les densités observées correspondent à celles calculées en plaçant 4/3 de molécules par maille (soit 4 atomes de soufre et 8/3 atomes de métal).

Y_2Se_3 : $a \approx 5,75$ Å, $d_{calc} = 4,85$ g/cm³, $d_4^0 = 4,81$;
Er_2Se_3 : $a \approx 5,71$ Å, $d_{calc} = 6,79$ g/cm³, $d_4^0 = 6,59$.

Le séléniure de dysprosium Dy_2Se_3 cristallise normalement suivant le type Sb_2S_3, mais nous avons pu obtenir une seconde forme cristalline, du type de celle de Y_2Se_3, lorsque le produit est préparé dans des conditions particulières. On ne l'observe que lorsque le séléniure se forme dans un creuset d'alumine introduit dans l'ampoule de silice scellée, la température de la réaction étant de 1 000°C environ. Nous avons tenté d'expliquer la formation de cette phase par l'intervention de très petites quantités de séléniure d'aluminium, ou encore d'oxyde de dysprosium, qui proviendraient d'une réaction possible du séléniure de dysprosium avec l'alumine, et qui pourraient orienter la cristallisation du séléniure de dysprosium vers une structure normalement instable. Les essais de confirmation de cette hypothèse par introduction dans le milieu réactionnel de séléniure ou d'oxyde de dysprosium, en l'absence de creuset d'alumine, sont restés sans succès. Il nous paraît cependant probable que l'existence de cette forme cristalline soit liée à une oxydation extrêmement limitée du séléniure de dysprosium, sans que l'analyse chimique puisse révéler une modification notable de la composition.

Dy_2Se_3 : $a \approx 5,79$ Å, $d_{calc} = 6,40$ g/cm³, $d_4^0 = 6,76$.

Séléniures non stœchiométriques de gadolinium et de dysprosium. — Ces deux éléments peuvent former des séléniures non stœchiométriques, de formules voisines des précédentes, mais toujours déficitaires en sélénium, et de structure différente. On les obtient, soit par union des éléments, en chauffant à 1 000°C ou 1 200°C des mélanges de sélénium et de métal pris dans des rapports Se/L peu inférieurs à 1,50, soit par chauffage des composés stœchiométriques L_2Se_3 dans des conditions où ils subissent une perte partielle de sélénium. Le type structural est celui du phosphure de thorium Th_3P_4 qui, rappelons-le, est le type caractéristique des domaines

d'homogénéité L_2Se_3-L_3Se_4 des séléniures des terres rares du lanthane au samarium inclus. Nous avons obtenu, en particulier, les résultats suivants (les densités sont calculées dans l'hypothèse d'une structure lacunaire en cations) :

$DySe_{1,40}$: $a = 8,662$ Å, $d_{calc} = 7,97$ g/cm^3, $d_4^0 = 7,94$;
$GdSe_{1,41}$: $a = 8,718$ Å, $d_{calc} = 7,66$ g/cm^3, $d_4^0 = 7,50$.

Les paramètres sont donnés à 0,006 Å près. Ils sont indépendants de la variation de composition, comme on l'observe d'ailleurs avec les séléniures des premiers éléments des terres rares.

Conclusion. — Le type Th_3P_4, qui est de règle pour la structure des séléniures L_2Se_3 des premiers éléments des terres rares, ne se rencontre plus, avec le gadolinium et le dysprosium, que dans un domaine de compositions déficitaires en sélénium par rapport à L_2Se_3. Les séléniures stœchiométriques de ces deux éléments ont une structure nouvelle, du type Sb_2S_3. L'erbium et l'yttrium se distinguent nettement des autres éléments de la série, et forment des composés définis Er_2Se_3 et Y_2Se_3 d'un type structural particulier, surstructure d'un réseau cubique à faces centrées légèrement déformé. Le dysprosium établit un lien entre ces deux groupes, par la formation dans des conditions spéciales d'un composé Dy_2Se_3 ayant ce dernier type structural, alors que normalement il est du type Sb_2S_3.

(*) Séance du 2 janvier 1963.
(1) A. Benacerraf et M. Guittard, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2012.
(2) A. Benacerraf, *Thèse de Doctorat d'État de Pharmacie*, Paris, 1959.

CHIMIE MINÉRALE. — *La réaction du dioxyde de carbone sur l'uranium.* Note (*) de MM. **Jean Besson**, **Guy Féron** et **Claude Moreau**, transmise par M. Louis Néel.

La tentative faite d'appliquer la méthode de Valensi-Carter à la réaction du dioxyde de carbone sur l'uranium en poudre ne conduit à aucun résultat certain, par suite de la fragmentation des grains métalliques, mais les mesures d'énergie d'activation laissent supposer que la réaction est contrôlée par la diffusion dans une couche d'oxyde UO_2.

L'uranium est attaqué par le dioxyde de carbone [(1), (2), (3)]. Le produit formé est toujours l'oxyde UO_2 [(4), (5), (6)], mais on a parfois signalé la formation simultanée, en petite quantité, de carbure UC [(7), (8)].

Disposant d'uranium en poudre à grains subsphériques, nous nous sommes proposés de reprendre l'étude cinétique de cette réaction, en essayant de lui appliquer la méthode de Valensi-Carter [(9), (10), (11)].

On travaille en thermobalance de Mc Bain, à pression et température constantes (7 à 500 mm de mercure; 460 à 690°C). Dans ces conditions le seul corps formé décelable aux rayons X est le dioxyde UO_2. Le carbure UC n'apparaît pas.

La figure 1 indique l'allure de quelques courbes thermogravimétriques obtenues. Cette allure est différente, dans les premiers stades au moins, suivant que la poudre d'uranium est brute (diamètre des grains : 1 à 10 μ) ou élutriée (6-7,5 μ). Les courbes (*b*), données par l'uranium élutrié, laissent apparaître une accélération qui se poursuit jusqu'à demi-réaction environ. Il est très peu probable qu'un processus de germination s'étende sur une période aussi longue. L'accélération observée doit plus simplement être attribuée à l'éclatement des grains au cours de la réaction, éclatement très visible au microscope. Aux températures utilisées, l'apparition d'une surtempérature, due à la forte exothermicité de la réaction, ne peut en outre être écartée *a priori*. Pour l'uranium hétérogène l'accélération est masquée par la présence de grains très fins réagissant rapidement (courbes *a*), mais il y a tout lieu de penser qu'elle existe toujours pour chaque granulométrie.

La variation de la surface gaz-métal au cours de la réaction d'une poudre empêche de déduire simplement des courbes expérimentales une loi cinétique pour ces réactions. Mais il est possible [(9), (10)], en admettant que les particules métalliques sont des sphères de rayon initial r_0, de calculer pour les régimes linéaires ou paraboliques (13), la relation entre le degré d'avancement x de la réaction et le temps t, sous la forme $F(x) = g(t)$.

Ce calcul donne les résultats suivants (z désignant le facteur de recouvrement du produit formé) :

régime linéaire :

$$F(x) = 1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = \frac{kt}{r_0};$$

régime parabolique :

$$F'(x) = \frac{z}{z - 1} - (1 - x)^{\frac{2}{3}} - \frac{1}{z - 1}[1 + (z - 1)x]^{\frac{2}{3}} = \frac{2kt}{r_0^2}.$$

Il suffira donc théoriquement de représenter, en fonction du temps, les fonctions F (x) et F′ (x) à partir des valeurs expérimentales de x. La fonction correspondant au régime réel devra être linéaire.

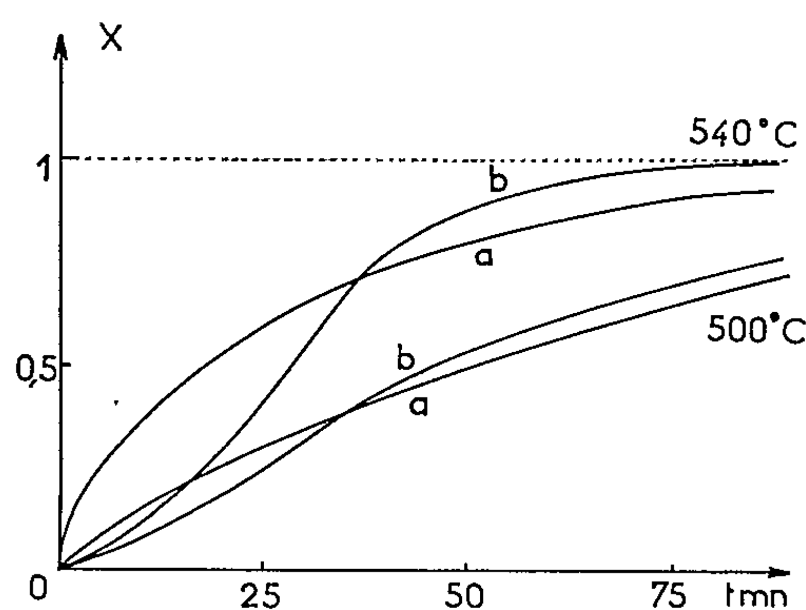


Fig. 1.

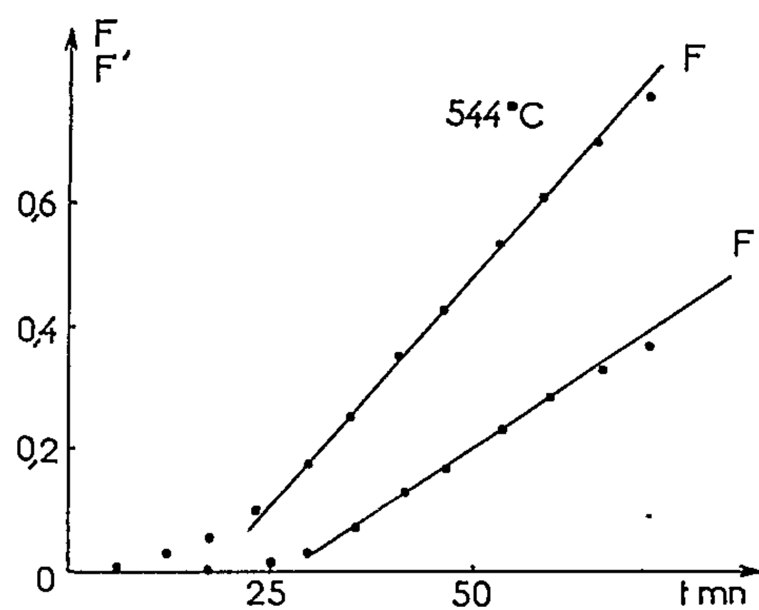


Fig. 2.

Malheureusement, comme le montre la figure 2, il est impossible de conclure avec certitude. Pendant la première moitié de la réaction, le phénomène produisant l'accélération est prépondérant; pendant la deuxième moitié, les fonctions F (x) et F′ (x) semblent aussi aptes l'une que l'autre à représenter la courbe expérimentale. On voit ainsi nettement apparaître les limites de la méthode Valensi-Carter, qui n'est, comme il était à prévoir, valable que dans la mesure où les sphères soumises à la réaction ne subissent pas une fragmentation trop importante au cours de celle-ci.

Influence de la pression et de la température. — Entre 80 et 500 mm de mercure on ne constate pas, aux erreurs d'expérience près, d'influence de la pression sur la vitesse de réaction. Aux pressions plus basses on observe par contre une diminution de cette vitesse avec la pression. Ici, comme dans beaucoup d'autres cas [*voir* par exemple ([12])], cette influence de la pression reste inexpliquée.

On peut, d'autre part, évaluer pour différents degrés d'avancement x, les énergies d'activation suivantes :

x..................	0,25	0,50	0,75	0,80
E (kcal/mole).......	31	30	32	36,5

voisines de l'énergie d'activation de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde UO_2 (29,7 ± 2,3 kcal/mole). Ceci incline à penser, avec Païdassi ([8]), que

c'est un phénomène diffusionnel dans cet oxyde qui limite la vitesse de réaction. Mais il convient d'être très prudent dans l'interprétation de ces valeurs, d'autant plus qu'elles ont été obtenues avec de l'uranium non élutrié.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) H. A. Wilhelm et R. Hoxeng, Rapport C. C. 238, 1942.
(2) J. C. Warf, Rapports C. C. 580, 1943 et C. C. 587, 1943.
(3) J. C. Warf, Rapport M. D. D. C. 1391, 1944.
(4) D. R. Silvester, *A. E. R. E. Harwell*, Rapport M. R. 2437, 1956.
(5) *Symposium on Uranium and Graphite* (*Nuclear Engineering*, 7, 1962, p. 154).
(6) L. Champex et R. Darras, Rapport *C. E. A.*, D. M. 310, 1956.
(7) J. E. Antill et K. A. Peakall, *J. Less Common Metals*, 3, 1961, p. 239.
(8) J. Païdassi, M. Pointud, R. Caillat et R. Darras, *J. Nuclear Materials*, 3, 1961, p. 162.
(9) G. Valensi, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 602.
(10) R. E. Carter, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 2010.
(11) C. Moreau et J. Philippot, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).
(12) J. Besson et M. Azzopardi, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2588.

(13) Pour les autres régimes connus (cubique, logarithmique et antilogarithmique), le calcul est inextricable; mais on sait que ces lois ne se manifestent, en principe, que pour des couches minces de produit de réaction. Elles ne doivent donc pas intervenir dans un cas où la réaction finit par être totale.

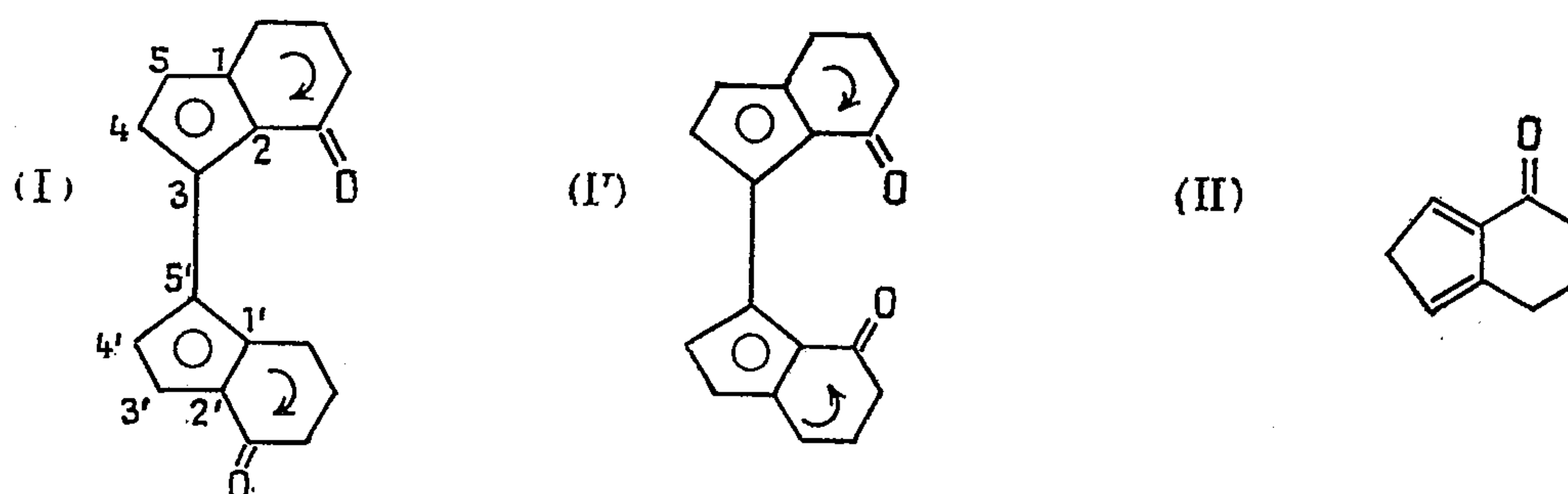
(Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Problèmes d'isomérie homo- et hétéroannulaire dans la série du ferrocène.* Note (*) de MM. **Jean Tirouflet**, **Jean-Pierre Monin**, **Gérard Tainturier** et **René Dabard**, présentée par M. Marcel Delépine.

La cyclisation du ferrocénylène-1.1′ dibutanoïque, conduit à deux cyclénones isomères différenciées par le sens d'enroulement mis en œuvre au cours de la réaction. Les succinoylations de l'éthylferrocène et du diéthyl-1.1′ ferrocène donnent respectivement les trois et les deux isomères prévus pour la structure « sandwich ».

La succinoylation du ferrocène apparaît particulièrement adaptée à l'étude des problèmes d'isomérie posés par l'aspect tridimensionnel des métallocènes symétriques.

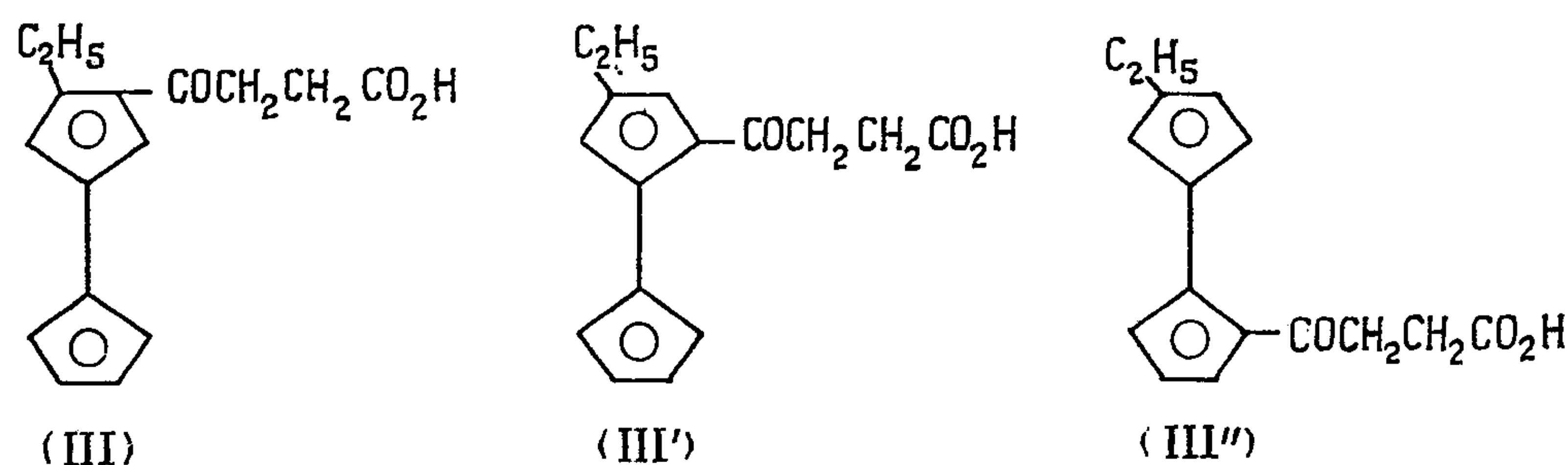
Elle permet tout d'abord un accès facile aux cycles dihomocondensés dissymétriques qui doivent théoriquement exister sous deux formes isomères analogues à (I) (dérivé méso) et (I′) (racémique dédoublable).



Dans ce but nous avons tout d'abord réalisé la disuccinoylation hétéroannulaire du ferrocène ([1]) et réduit le diacide dicétone obtenu en ferrocénylène-1.1′ dibutanoïque selon Nesmeyanov ([2]) ou Thomson ([3]). Ce dernier composé soumis à l'action cyclisante de l'acide polyphosphorique vers 60° donne trois dérivés. Le premier composé, F 135°, ($C_9H_{10}O$), blanc, correspond vraisemblablement à un produit de condensation du motif (II) obtenu par rupture de la liaison fer-anneau. Les deux autres composés F 160°, rouge grenat, ($C_{18}H_{18}O_2Fe$) (analyse : C 66,96; H 5,91; Fe 17,41) et F 170°, rouge orangé, ($C_{18}H_{18}O_2Fe$) (analyse : C 67,58; H 5,91; Fe 17,59) répondent à la formule des deux bis-(α-cétotétraméthylène)-1.2.1′.2′, ferrocènes attendus (I) et (I′). Nous tentons actuellement de définir les structures respectives de ces deux composés par des essais de dédoublement.

La monosuccinoylation d'un alcoylferrocène présentait par ailleurs, au départ, l'avantage de conduire à trois isomères [(III), (III′) et (III″)] dont la structure pouvait être établie sans ambiguïté. Après réduction, puis cyclisation, ces trois isomères doivent en effet conduire respectivement à 1,2 et 1 cétones cycliques réductibles en carbures. Mais l'un des carbures obtenus au départ de (III′) doit être identique à celui dérivant de (III). L'éthylferrocène, préparé par réduction de l'acétylferrocène (Rdt 80 %) a été succinoylé en présence de $AlCl_3$. Le mélange acide obtenu est estérifié

par le diazométhane et chromatographié sur alumine sous forme d'ester (éluant : benzène-éther de pétrole). On isole trois fractions principales d'élution. Celles-ci sont ensuite saponifiées et les acides régénérés sont soumis à de nombreuses cristallisations fractionnées. Les fractions d'élution donnent, dans l'ordre, trois acides : F 120, 94-96 et 106-108° qui correspondent tous à la formule d'un β-[éthyl-*x* ferrocénoyl] propanoïque.



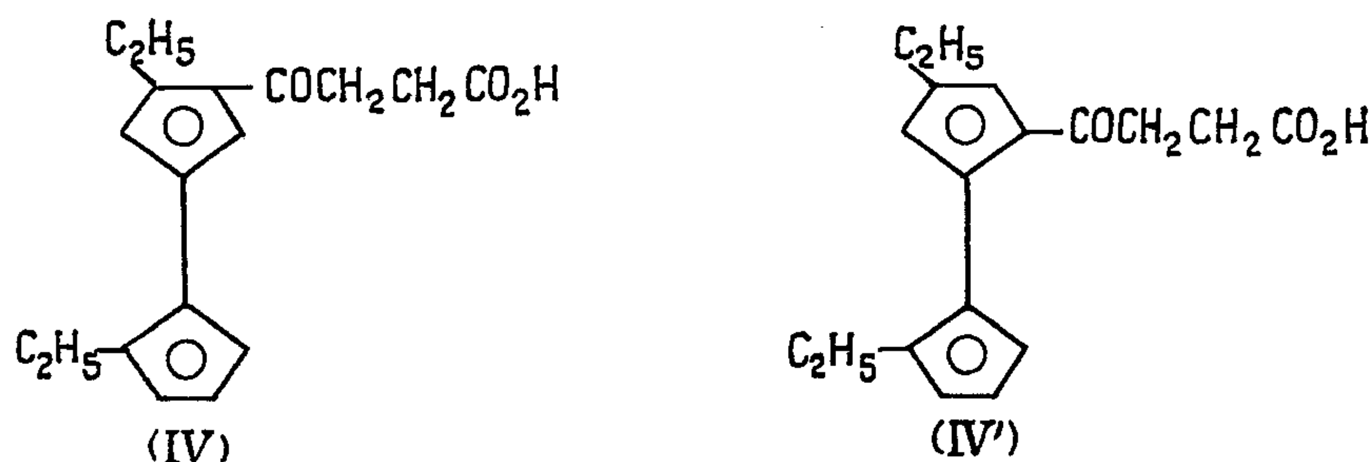
L'analyse des spectres infrarouges de ces trois acides permet de proposer trois structures par analogie avec les données spectroscopiques actuellement connues [(4), (5)].

Le dérivé F 94-96° ne présente pas de bandes à 9 et 10 μ mais montre une bande très nette à 11,25 μ. Il correspond très certainement au dérivé hétérodisubstitué (III'') : β-[éthyl-1' ferrocénoyl] propanoïque ($C_{16}H_{18}O_3Fe$).

Le choix entre les structures (III) et (III') pour F 120 et 106-108° apparaît beaucoup plus délicat. Toutefois, F 120 et 106-108° présentent, outre les raies à 9 et 10 μ caractéristiques des composés disubstitués homo, des bandes nettement définies respectivement à 10,90 et 11,20 μ. Par analogie avec les résultats obtenus dans la série des diphénylferrocènes (5) il est possible de proposer respectivement : pour F 120° la structure (III), β-[éthyl-2 ferrocénoyl] propanoïque ($C_{16}H_{18}O_3Fe$), et pour F 106-108° la structure (III'), β-[éthyl-3 ferrocénoyl] propanoïque ($C_{16}H_{18}O_3Fe$).

Seule l'étude des cyclénones obtenues au départ de (III) et (III') pourra cependant apporter une preuve chimique non équivoque et présenter une nouvelle justification à l'utilisation des arguments spectroscopiques.

La monosuccinoylation du diéthyl-1.1' ferrocène préparé par réduction du diacétyl-1.1' ferrocène conduit à deux β-[diéthyl-*x*-1' ferrocénoyl] propanoïques F 54 et 52°.



Une étude fine des spectres infrarouges conduit à penser que F 54° ($C_{18}H_{22}O_3Fe$) est le β-[diéthyl-2.1′ ferrocénoyl] propanoïque (IV) et F 52° ($C_{18}H_{22}O_3Fe$) est le β-[diéthyl-3.1′ ferrocénoyl] propanoïque (IV′).

Les résultats détaillés seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) K. Schlögl et Helmgard Seiler, *Monatsh. Chem.*, 91, 1960, p. 79.

(2) A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'Kenau et V. D. Vil'chevskaya, *Doklady Akad. Nauk, S. S. S. R.*, 111, 1956, p. 362.

(3) *Chem. and Ind.*, 1959, p. 1122.

(4) J. Boichard, *Thèse*, Dijon, 1962, p. 88.

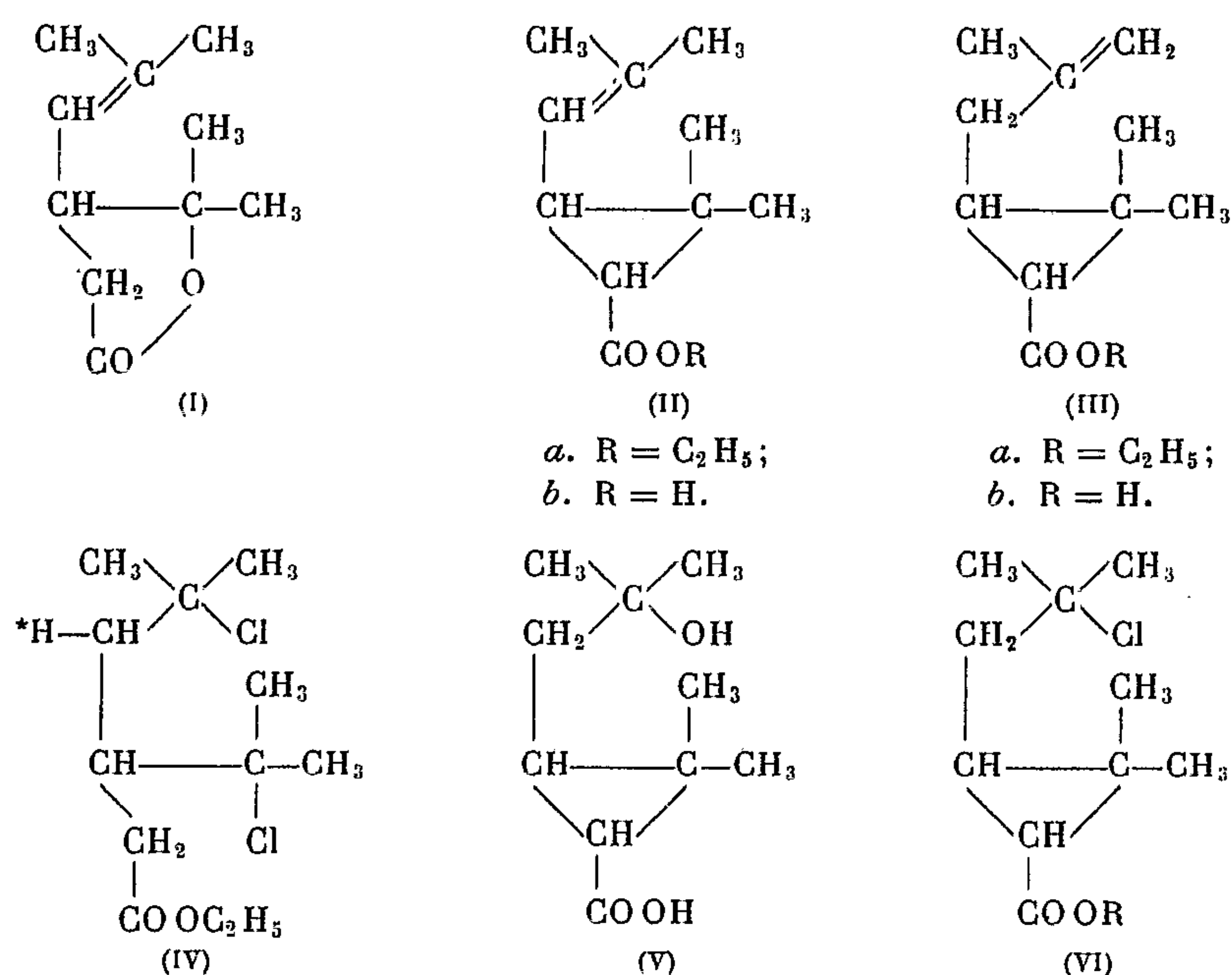
(5) M. Rosenblum, W. G. Howells, A. K. Banerjee et C. Bennett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2726.

(*Laboratoire de Chimie organique générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'acide chrysanthémique à partir de l'acidel évulique.* Note (*) de MM. **Marc Julia**, **Sylvestre Julia** et **Michel Langlois**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'énoléther méthallylique du lévulate d'éthyle a été transposé en méthallyl-3 lévulate d'éthyle. Le grignard du méthyle conduit à un isomère de la pyrocine. L'ouverture de cette lactone en ester chloré et la cyclisation conduisent à l'ester chrysanthémique.

Nous avons récemment montré [(1), (2)] que l'action du chlorure de thionyle, puis de l'alcool chlorhydrique transformait la pyrocine (I) en un ester chloré à partir duquel un traitement au *t*-amylate de sodium donnait l'ester (II *a*) facilement saponifié en acide trans-chrysanthémique (II *b*).



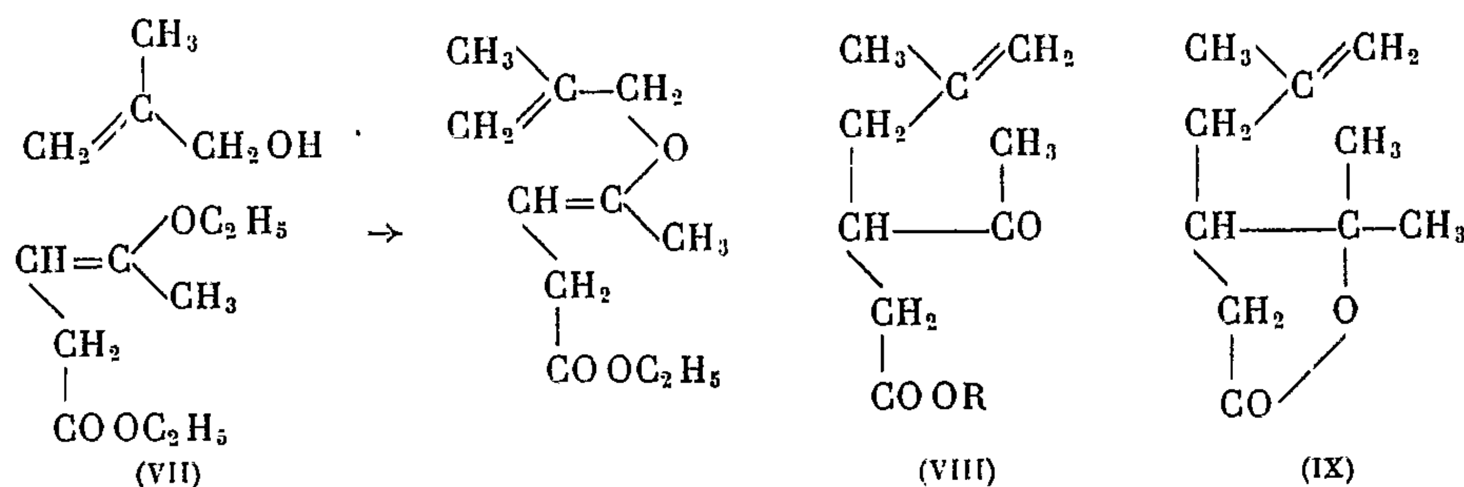
L'observation, dans le spectre infrarouge des composés cyclisés, d'une bande à 885 cm^{-1} indiquait la présence d'une certaine quantité d'un produit à double liaison en bout de chaîne, probablement l'isomère (III). Il fallait donc admettre que l'ester chloré contenait le dérivé dichloré (IV) formé par addition de l'acide chlorhydrique sur la double liaison de la pyrocine et que l'arrachement d'acide chlorhydrique lors de la cyclisation conduisait à la formation de (III *a*) parallèlement à celle de (II *a*). L'action du *t*-amylate même en excès donne d'ailleurs un produit qui contient encore du chlore. En effet, l'hydrolyse par ébullition avec de l'eau et de l'oxyde d'argent d'une fraction de queue de cette préparation a donné après saponification l'acide dihydrohydroxychrysanthémique (V), F 94°

à côté d'acide chrysanthémique [contenant peut-être un peu d'isomère (III *b*)]. Tout récemment, M. Matsui et M. Uchiyama ([3]) sont parvenus à la même conclusion et ont isolé l'ester (IV). L'action du *t*-amylate de sodium leur a donné un mélange qu'ils supposent contenir l'ester (VI) et des produits déchlorés, et que la potasse alcoolique a transformé en acide (III *b*) qu'ils ont pu isomériser en acide chrysanthémique par traitement à l'acide *p*-toluène sulfonique dans le xylène.

Nous avions considéré une autre manière d'isomériser (III *b*) en (II *b*) consistant à fixer l'eau sur la double liaison et à déshydrater l'acide dihydrohydroxychrysanthémique (V) obtenu d'après Harper et Thompson ([4]). Un mélange brut huileux d'acides (II *b*) et (III *b*) ainsi hydraté par reflux avec de l'acide sulfurique à 5 % a donné de l'acide chrysanthémique cristallisé de F 40°, et de l'acide dihydrohydroxychrysanthémique, F 94° facilement séparables. Ce dernier a été déshydraté ([4]) en acide chrysanthémique, F 40° environ.

Il valait encore mieux éviter la formation des dérivés isomères (III). Pour cela, nous avons remplacé le *t*-amylate de sodium fortement encombrant par une autre base susceptible par son faible encombrement d'accéder plus facilement au proton marqué d'un astérisque dans (IV) qui doit être attaqué pour conduire à (II). Effectivement, l'action de l'hydrure de sodium dans le diméthylformamide a donné un produit identifié en chrysanthémate d'éthyle (II *a*) par ses constantes, son spectre infrarouge et son temps de rétention en chromatographie de partition en phase vapeur. La saponification donne l'acide chrysanthémique pur (F 45° brut, porté à 51-52° par une cristallisation); le rendement calculé sur le dichloroester est de 65 %.

Ces résultats encourageants nous ont conduits à modifier la méthode de départ pour utiliser des matières premières et des réactions plus simples. Le principe est de partir délibérément de composés à double liaison en bout de chaîne et de la ramener à la place souhaitée lors de la dernière étape.



L'énoléther éthylique du lévulate d'éthyle (VII) ([5]) a été facilement transéthérifié avec l'alcool méthallylique en présence d'acide *p*-toluène sulfonique suivant une technique connue ([6]) et le nouvel énoléther a donné par pyrolyse le méthallyl-3 lévulate d'éthyle (VIII) (72 %), $É_{0,3}$ 75-77°

n_D^{23} 1,4445. L'acide méthallyl-3 lévulique obtenu par saponification a été caractérisé par sa semicarbazone, F 164-165°. Par hydrogénation, on obtient l'acide isobutyl-3 lévulique identifié par sa semicarbazone, F 183° à un échantillon obtenu précédemment [(1), (2)] qui confirme la position du groupement méthallyle.

L'iodure de méthylmagnésium a transformé (VIII) en l'isomère (IX) de la pyrocine (75 %), $É_{0,2}$ 77-78°; n_D^{23} 1,4609, F vers 15° qui a été traité ensuite par le chlorure de thionyle dans le benzène, puis l'alcool chlorhydrique. On a obtenu (84 %) l'ester dichloré (IV) identifié à celui que donnait la pyrocine par les constantes $É_{0,2}$ 95-100°; n_D^{20} 1,4670 et l'identité des spectres infrarouges.

Le traitement à l'hydrure de sodium dans le diméthylformamide a conduit à l'ester (II *a*) pur. Après saponification, on distille l'acide chrysanthémique, F 47° (51° après recristallisation). Le rendement est de 56 % calculé sur l'isomère de la pyrocine.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) M. JULIA, S. JULIA et C. JEANMART, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 249.

(2) M. JULIA, S. JULIA, C. JEANMART et M. LANGLOIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, (sous presse).

(3) M. MATSUI et M. UCHIYAMA, *Agr. Biolog. chem.*, 26, 1962, p. 532.

(4) S. H. HARPER et R. A. THOMPSON, *J. Sc. Food Agric. chem.*, 3, 1952, p. 230; *Chem. Abstr.*, 47, 1953, p. 6352 *c*.

(5) R. G. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4069.

(6) R. MARBET et G. SAUCY, *Chimia*, 14, 1960, p. 362; Brevet anglais, Hoffmann-La Roche, *Chem. Abstr.*, 55, 1961, p. 20996; S. JULIA, M. JULIA, H. LINARÈS et J.-C. BLONDEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1947.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du cyanure de benzyle et de l'α-méthylcyanure de benzyle sur quelques composés hydroxyméthylés.* Note (*) de MM. **Rémi Longeray** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Marcel Delépine.

On admet que les composés possédant un groupement hydroxyméthyle en β d'une fonction à caractère électronégatif marqué, réagissent en milieu basique avec les molécules à hydrogène mobile par déshydratation suivie d'une addition nucléophile; dans le cas où il n'y a pas d'atome d'hydrogène mobile en α du groupement hydroxyméthyle on obtient une nouvelle structure provenant d'une transhydroxyméthylation et susceptible de réagir suivant le schéma classique.

Dans une Note précédente [1] nous avons signalé la condensation d'un certain nombre de β-cétols aliphatiques sur le cyanure de benzyle (A). A la suite des travaux de Cummings et Shelton [2] qui proposent un mécanisme SN_2 pour la condensation du méthylol de la diméthylamine sur la cyclohexanone, il nous a paru intéressant de vérifier si, dans notre cas, le passage par la cétone α-éthylénique était un stade obligatoire. Dans ce but nous avons condensé avec le cyanure de benzyle des composés hydroxyméthylés non déshydratables. Nous avons ainsi engagé avec le cyanure de benzyle : l'éthylhydroxyméthylmalonate d'éthyle (I) et l'éthylhydroxyméthylacétylacétate d'éthyle (II), dans tous les cas nous avons obtenu le produit de réaction normale suivant (B).

A la suite de ces résultats, nous avons pensé que dans les conditions de la réaction il pourrait se produire une série d'équilibres correspondant à une transhydroxyméthylation faisant intervenir le méthylol du cyanure de benzyle suivant (C), dans le but de vérifier cette hypothèse nous avons remplacé le cyanure de benzyle par l'α-méthylcyanure de benzyle (III) que nous avons engagé en milieu basique avec l'hydroxy-4 diméthyl-3.3 butanone-2 (IV), le produit obtenu correspond à la condensation de l'hydroxy-1 méthyl-4 pentanone-3 (V) avec l'α-méthylcyanure de benzyle suivant (D).

Il était intéressant de vérifier si cette transhydroxyméthylation ne se produisait que dans les cas où la réaction normale est impossible (D) ou si elle pouvait concurrencer dans une certaine mesure la réaction normale, c'est ce que nous avons vérifié en condensant l'hydroxy-4 diméthyl-3.3 butanone-2 (IV) avec le cyanure de benzyle suivant (E); on obtient un mélange des deux nitriles δ-cétoniques (VII) et (VIII) correspondant à la réaction du cétol de départ (IV) et de son isomère (V) qui se forme dans le milieu réactionnel.

Les résultats sont exprimés dans le tableau I.

Signalons que si l'hydroxy-4 diméthyl-3.3 butanone-2 (IV) donne avec le cyanure de benzyle un mélange de nitriles δ-cétoniques (VII) et (VIII), l'éthylhydroxyméthylmalonate d'éthyle (I) condensé avec le

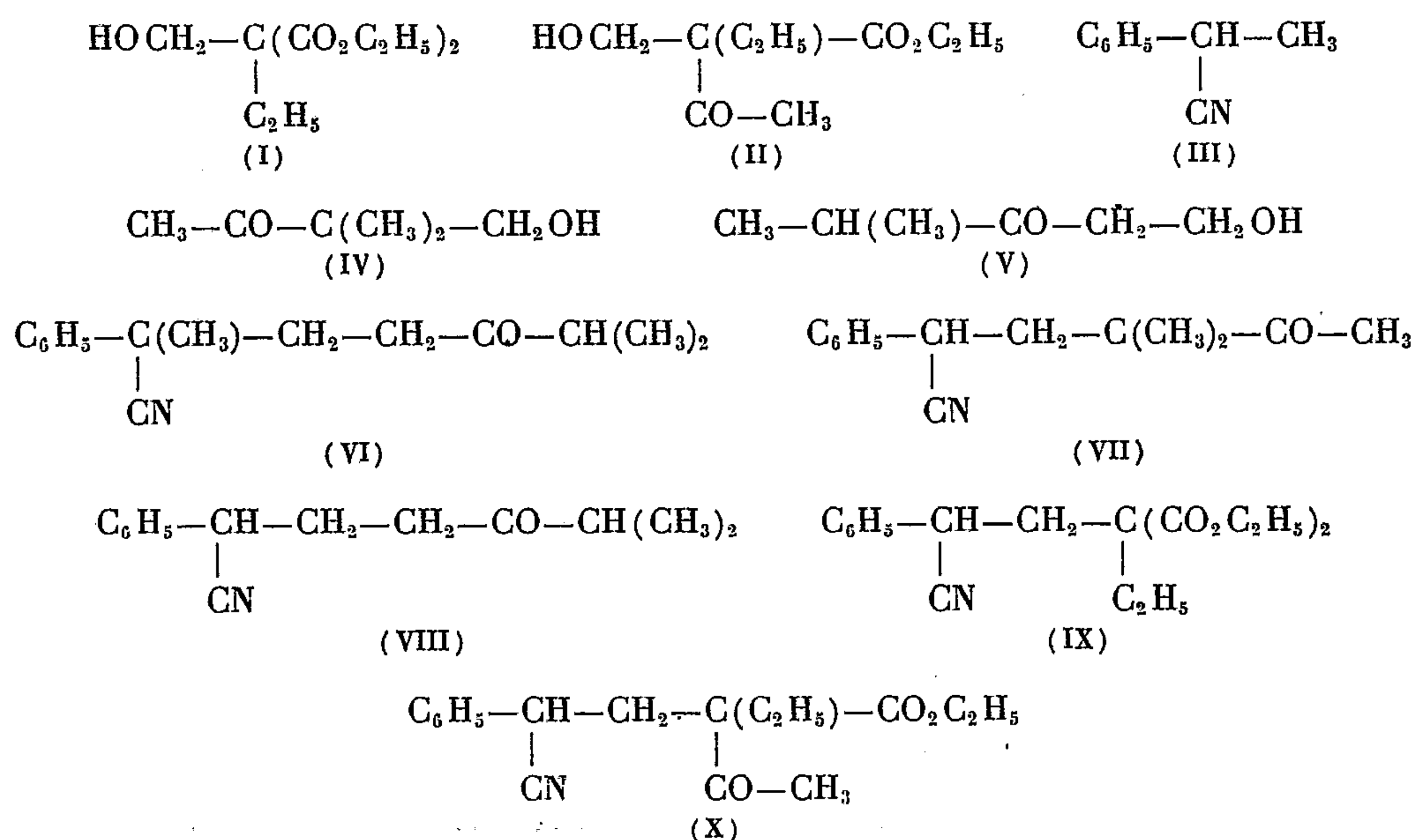
cyanure de benzyle ne peut conduire qu'à un seul nitrile δ-cétonique (IX), d'autre part la condensation du cyanure de benzyle avec l'éthylhydroxyméthylacétylacétate d'éthyle (II) ne fournit qu'un seul produit (X) correspondant à une réaction de transhydroxyméthylation en direction du cyanure de benzyle.

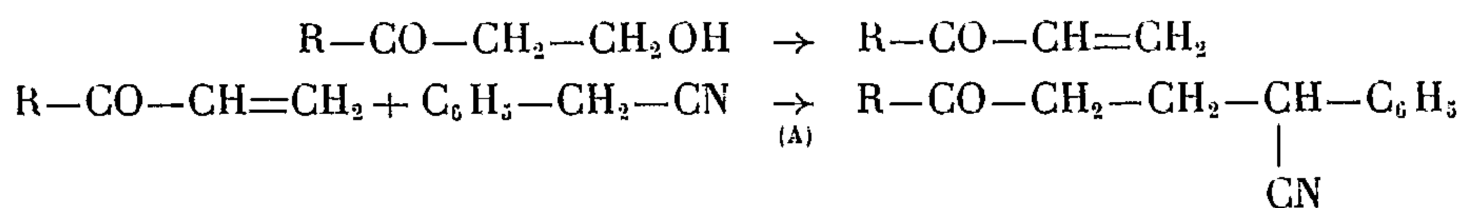
TABLEAU I.

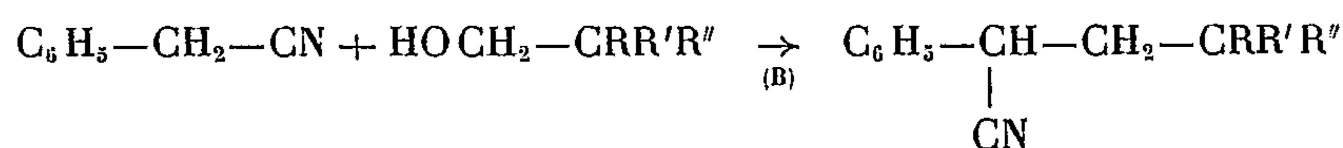
	Produits obtenus.	Rdt (%).
Condensation de l'α-méthylcyanure de benzyle avec (IV)...........	Diméthyl-1.5 oxo-4 phényl-1 hexane carbonitrile (VI)	8
Condensation du cyanure de benzyle avec (IV).....................	Mélange de diméthyl-3.3 oxo-4 phényl-1 pentane carbonitrile (VII) et de méthyl-5 oxo-4 phényl-1 hexane carbonitrile (VIII)	27
Condensation du cyanure de benzyle avec (I)......................	Éthyl-2 (cyano-2 phényl-2 éthyl)-2 malonate d'éthyle (IX)	18,5
Condensation du cyanure de benzyle avec (II)........	Acétyl-2 cyano-4 éthyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle (X)	26,5

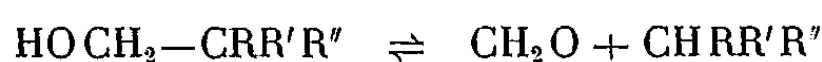
La structure des composés (IX) et (X) a été confirmée en les comparant avec les produits obtenus par Vigier et Dreux [3] par addition de l'éthylmalonate d'éthyle et de l'éthylacétylacétate d'éthyle sur l'α-cyanostyrène.

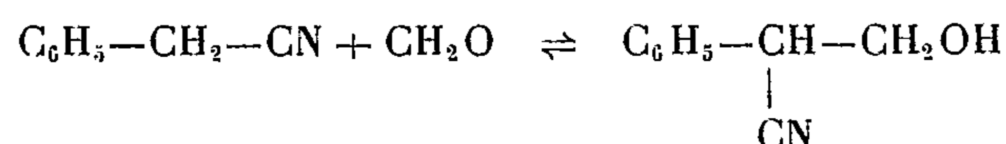
En traitant l'acétyl-2 cyano-4 éthyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle (X) par une solution hydroacétique d'acide bromhydrique on obtient l'acide éthyl-4 oxo-5 phényl-2 hexanoïque qu'on atteint également par un traitement identique de l'éthyl-3 oxo-4 phényl-1 pentane carbonitrile [1].

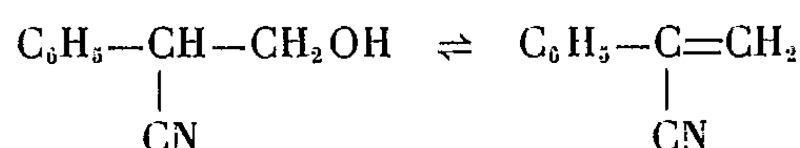


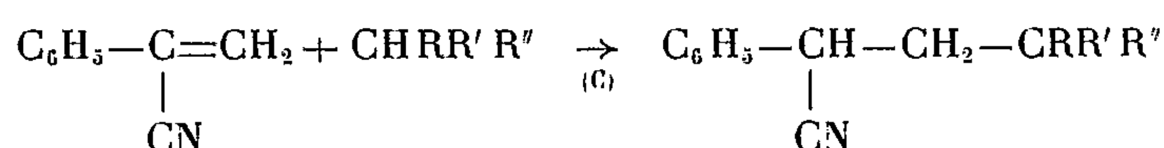




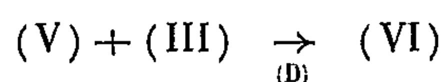


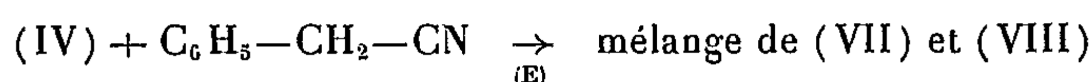












Spectres de résonance magnétique nucléaire [4]. — Fréquence : 60 Mc/s; solvant : tétrachlorure de carbone; référence : tétraméthylsilane; les déplacements chimiques sont exprimés par le coefficient τ de Tiers.

Spectre de (VI). — On observe les pics suivants : à 9.10^{-6} un quadruplet d'intensité 6 (six protons de deux groupements méthyle du radical isopropyle); à $8,34.10^{-6}$ un pic d'intensité 3 (trois protons du radical méthyle en α du groupement carbonitrile); à $7\text{-}8.10^{-6}$ un multiplet d'intensité 4 (protons des deux groupements méthylène); à $6\text{-}7.10^{-6}$ un multiplet d'intensité 1 (proton isolé du radical isopropyle); à $2,6.10^{-6}$ un pic d'intensité 5 (protons du radical phényle).

Nous avons, d'autre part, vérifié par résonance magnétique nucléaire que l'hydroxy-4 diméthyl-3.3 butanone-2 (IV) utilisée pour la préparation de (VI) ne contenait pas d'hydroxy-1 méthyl-4 pentanone-3 (V).

Spectre du mélange de (VII) *et* (VIII). — A $2,73\text{-}2,82.10^{-6}$, deux pics attribuables aux cinq protons des radicaux phényle de chacun des composés, la courbe intégrale permet en leur attribuant l'intensité 5 à chacun, de connaître l'intensité des autres bandes d'absorption pour chacune des structures et de calculer approximativement leur concentration respective : 28 % pour (VII) et 72 % pour (VIII). On attribue à la structure (VII) : à $8,98.10^{-6}$ un pic d'intensité 6 (six protons du groupement gem-diméthyle); à $8,07.10^{-6}$ un pic d'intensité 3 (trois protons du groupement acétyle); à $2,82.10^{-6}$ un pic (cinq protons du radical phényle). On attribue à la

structure (VIII) : à $8,98.10^{-6}$ un quadruplet d'intensité 6 (six protons des deux radicaux méthyle du groupement isopropyle); à $7,20\text{-}7,65.10^{-6}$ un multiplet d'intensité 1 (proton isolé du groupement isopropyle); à $2,73.10^{-6}$ un pic d'intensité 5 (cinq protons du radical phényle).

En conclusion, il est confirmé que les composés hydroxyméthylés de structure néopentylique (IV) ne réagissent pas directement sur les molécules portant un atome d'hydrogène mobile sur un carbone tertiaire (III) en accord avec Welch (5); si une réaction a lieu (D) elle fait intervenir par une suite d'équilibres un nouveau dérivé hydroxyméthylé (V) déshydratable confirmant par les réactions de condensation du type (A) le passage par une forme éthylénique activée.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) R. Longeray et J. Dreux, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3007.

(2) T. Cummings et J. Shelton, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 419.

(3) A. Vigier et J. Dreux, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3598.

(4) Spectres dus à MM. Felkin (C. N. R. S.) et Gagnaire (Faculté des Sciences de Grenoble).

(5) K. Welch, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 257.

(*Faculté des Sciences, Institut de Chimie,*
93, *rue Pasteur, Lyon,* 7e).

COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES. — *Préparation, propriétés et spectre infrarouge de quelques nouveaux dérivés du cyclopentadiène et du zirconium.* Note (*) de MM. **Edmond Samuel** et **Ralph Setton**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'action des amines organiques sur les dihalogénures du dicyclopentadiénylzirconium du type $(C_5H_5)_2ZrX_2$ conduit à des dérivés monohalogénés du type $C_{10}H_9ZrX$, de structure inconnue, dont le spectre infrarouge présente un système de nouvelles bandes très intenses entre 750 et 800 cm^{-1}.

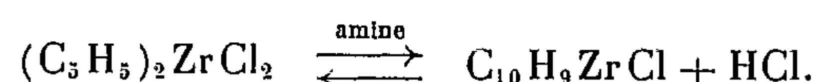
Nous avons donné, dans une Note précédente (1), quelques détails sur la préparation du dichlorure de dicyclopentadiénylzirconium $(C_5H_5)_2ZrCl_2$. Bien qu'ayant déjà été signalé (2), ce composé est assez mal connu et ses propriétés n'avaient pas, jusqu'à présent, fait l'objet d'études systématiques.

Soluble dans la plupart des solvants organiques (benzène, chloroforme, tétrahydrofurane, toluène, xylène, alcool, etc.), il peut en être précipité par l'éther de pétrole ou le pentane. Soluble aussi dans l'eau — la solution dans ce solvant est très acide — le dichlorure précipite par action de l'acide chlorhydrique concentré.

Le dibromure $(C_5H_5)_2ZrBr_2$ peut facilement être préparé par barbotage d'un courant d'acide bromhydrique gazeux et sec à travers une solution du dichlorure dans le benzène. Après évaporation du solvant, une recristallisation dans le benzène ou l'alcool permet d'obtenir le produit pur.

Action des amines. — La solution du dichlorure (ou du dibromure) dans un solvant autre que l'alcool ou l'eau donne, en présence d'un excès d'aniline (2 moles pour 1 d'halogénure) un précipité bien cristallisé de chlorhydrate (ou de bromhydrate) d'aniline facilement caractérisé par ses propriétés physiques et chimiques. L'addition de pentane ou d'hexane à la solution obtenue par filtration du chlorhydrate provoque la précipitation de cristaux blancs dont l'analyse correspond à la formule empirique $C_{10}H_9ZrCl$ ou $C_{10}H_9ZrBr$, suivant le cas ($C_{10}H_9ZrCl$, calculé %, C 46,8; H 3,5; Cl 13,8; trouvé %, C 45,2; H 4,1; Cl 13,4). Le même type de réaction est obtenu avec d'autres bases organiques telles que la diéthylamine, l'hexaméthylènetétramine, etc.

Les produits ainsi obtenues présentent des propriétés totalement différentes de celles des dihalogénures de départ. Pratiquement insolubles dans l'eau, ils fondent tous deux au-delà de 300°C, alors que le dichlorure fond à 238°C et le dibromure à 260°C. Leur solution chloroformique, agitée avec une solution aqueuse concentrée de l'hydracide correspondant restitue le dihalogénure de départ, cette transformation prouvant la réaction



$$(C_5H_5)_2ZrCl_2 \underset{}{\overset{\text{amine}}{\rightleftarrows}} C_{10}H_9ZrCl + HCl.$$

Spectres infrarouges. — La figure 1 donne le spectre infrarouge du dichlorure de dicyclopentadiénylzirconium en suspension dans le nujol. Les bandes principales sont (en cm^{-1}) [3] : 3100 (m); 2280 (ff), 2080 (ff), 1865 (f), 1760 (f), 1660-1640 (f), 1435 (F), 1360 (m), 1260 (ff), 1120 (m), 1065 (f), 1020-1015 (FF), 935-918 (f), 858-851-842 (FF), 816 (FF).

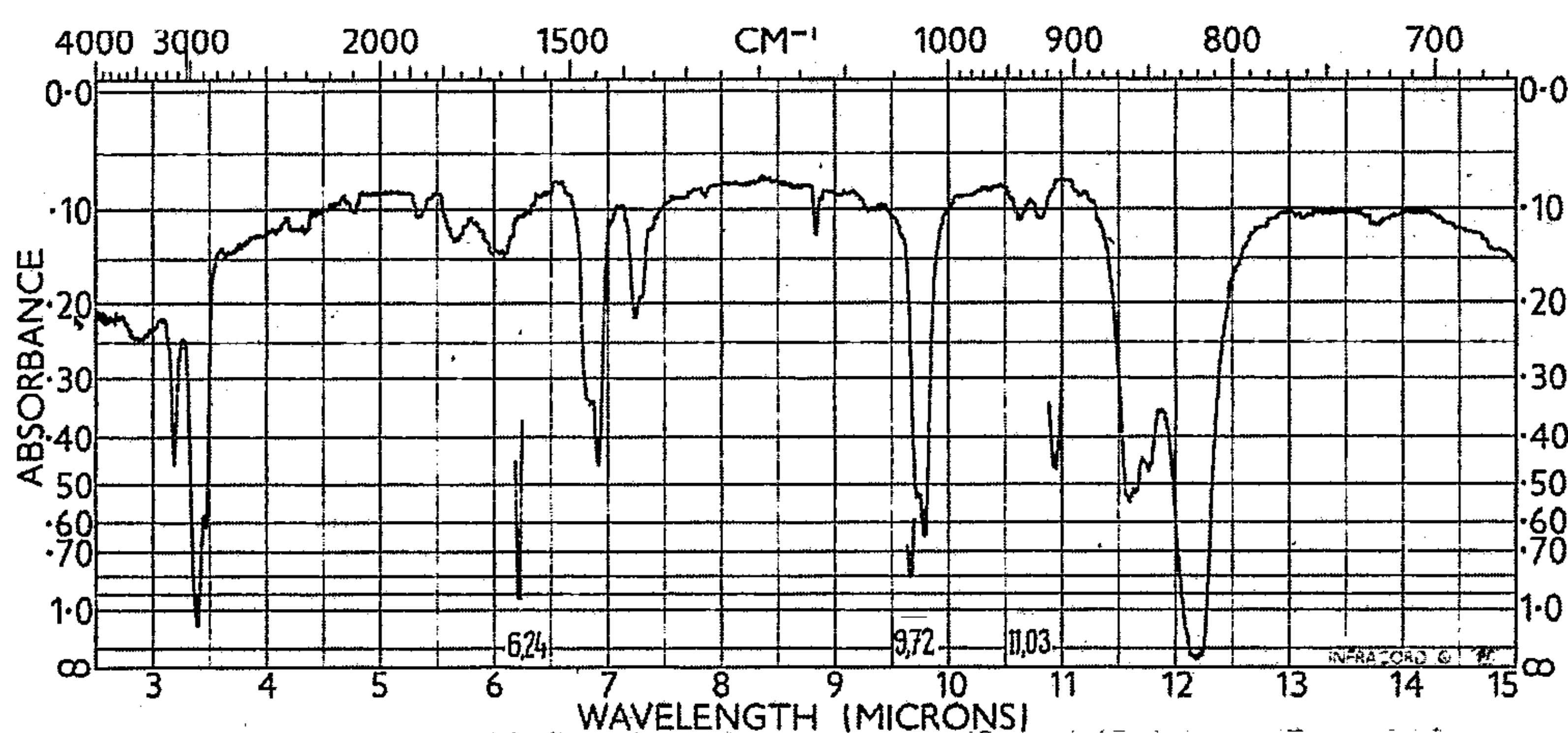


Fig. 1. — Spectre infrarouge de $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ eu suspension dans le nujol.

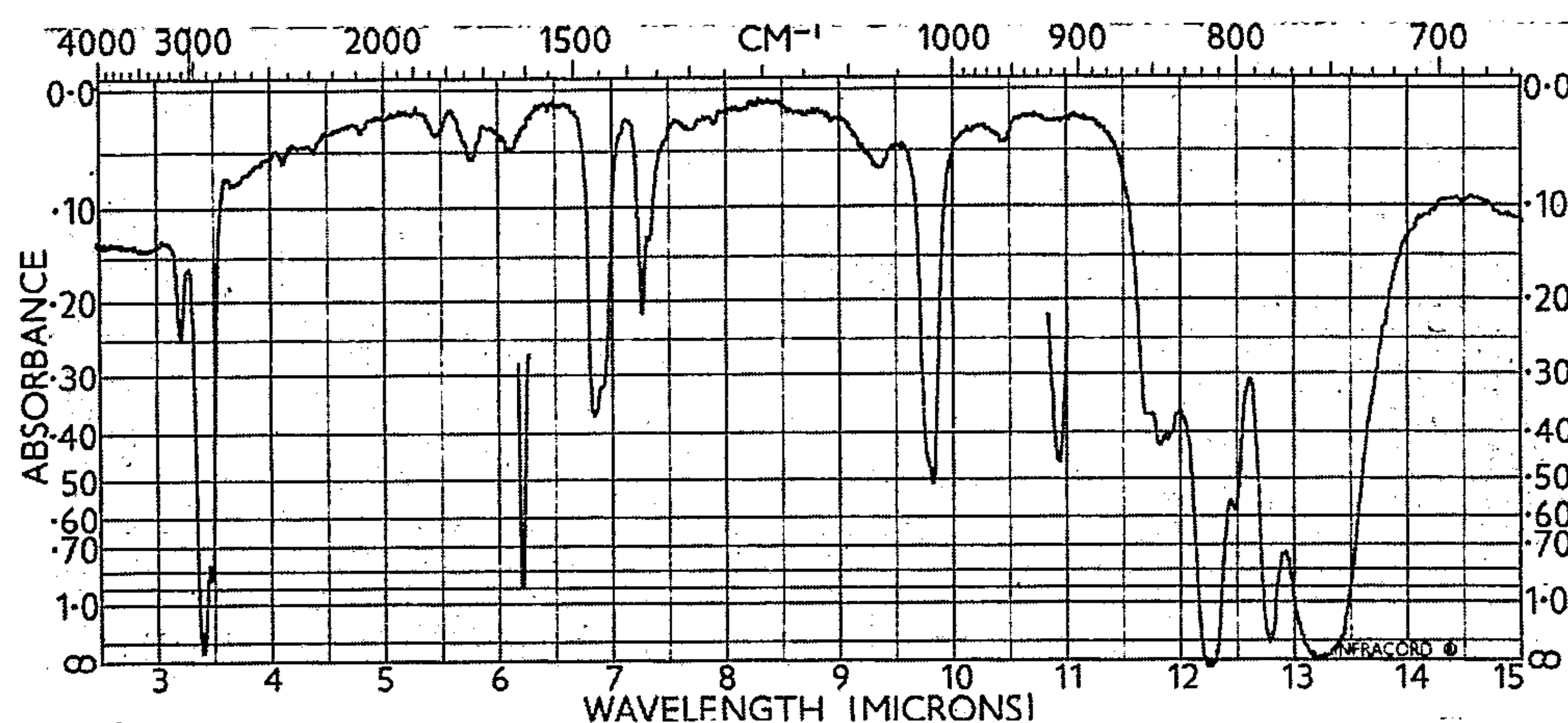


Fig. 2. — Spectre infrarouge de $C_{10}H_9ZrCl$ en suspension dans le nujol.

Par rapport au spectre du produit dichloré, celui du produit monochloré (suspension dans le nujol, *fig.* 2) présente les modifications suivantes : décalage des trois bandes à 1865, 1760 et 1660-1640 cm^{-1} qui passent à 1800 (f), 1725 (f) et 1632 cm^{-1} (f); disparition complète de la bande à 1120 cm^{-1}; disparition des deux bandes à 935-918 cm^{-1}, remplacées par une bande unique à 950 cm^{-1} (f); décalage des trois bandes à 858-851-842 cm^{-1} jusqu'à 851-840-834 cm^{-1} (F); décalage de la très forte bande à 816 cm^{-1}

jusqu'à 810 cm^{-1} (FF); apparition de trois nouvelles bandes à 795 (m), 775 (FF) et 749 cm^{-1} (FF), ces deux dernières bandes étant particulièrement intenses et caractéristiques.

L'attribution des différentes bandes des deux spectres aux différentes liaisons se montre ici particulièrement difficile, car il existe encore un doute considérable tant sur la structure du composé dihalogéné que sur celle du produit monohalogéné. Nous aurons, par la suite, l'occasion de revenir sur ces points, mais il semble dès maintenant que les bandes 858-851-842 cm^{-1} dans le spectre de la figure 1 sont liées à la nature de l'halogène. En effet, le passage du dichlorure au dibromure provoque de très légères modifications dans l'allure de ce groupe, modifications qui deviennent très profondes lorsqu'on passe au di-iodure.

(*) Séance du 17 décembre 1962.
(1) E. Samuel et R. Setton, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 308.
(2) G. Wilkinson et J. M. Birmingham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4281.
(3) (ff), très faible; (f), faible; (m), moyenne; (F), forte; (FF), très forte.

(*Laboratoire de Chimie minérale A, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

GÉOLOGIE. — *Mise en évidence d'accidents cassants dans la série cristallo-phyllienne du mont Pilat (Massif Central).* Note (*) de MM. **Maurice Chenevoy** et **Jean Ravier**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Le levé de la partie nord du mont Pilat met en évidence l'importance primordiale d'accidents cassants très redressés, dont le principal système a une orientation Sud-Ouest - Nord-Est à Ouest-Sud-Ouest - Est-Nord-Est, conforme à celle du bassin houiller de Saint-Étienne. C'est à de telles cassures que doivent être rapportés les amas de mylonites considérés jusqu'alors comme autant de jalons à la base de nappes de charriage, et l'hypothèse de nappes horizontales empilées doit être écartée. Ces conclusions peuvent être étendues à l'ensemble des Cévennes septentrionales.

L'architecture du massif du mont Pilat est réputée de style tangentiel. A. Demay [(1), (2), (3)], reprenant et développant des hypothèses émises par P. Termier et G. Friedel (4), puis par G. Friedel et F. Grandjean (5), la définissait, en effet, dès 1931, comme un système complexe de nappes de charriage superposées.

Une telle conception s'appuyait, en particulier, sur la reconnaissance de zones laminées ou mylonitiques dont la succession semblait dessiner un tracé sinueux, témoignant ainsi de la faible inclinaison des surfaces de contact anormal (feuille géologique au 1/80 000 de Saint-Étienne, 2e édition).

Or, le levé de la partie nord du mont Pilat, à l'échelle du 1/20 000, met au contraire en évidence l'importance primordiale d'*accidents cassants très redressés*. C'est à certaines de ces cassures qu'on doit rapporter la plus grande part — peut-être la totalité — des amas de mylonites considérés jusqu'alors comme autant de jalons à la base des nappes.

Les accidents reconnus forment deux systèmes d'importance inégale :

1. Les *fractures les plus importantes* ont une orientation *Sud-Ouest - Nord-Est à Ouest - Sud-Ouest - Est - Nord-Est*, conforme à celle du bassin houiller de Saint-Étienne. La pièce maîtresse est la grande *faille du Morin* déjà définie par l'un de nous au Sud de Givors (6). Il s'agit d'une cassure bien marquée dans la topographie, qu'on suit régulièrement sur plus de 30 km depuis la rive gauche du Rhone au Sud-Est de Chasse jusqu'au col du Planil, au Sud de Saint-Chamond (*fig.*); les écrasements sont importants tout le long de ce tracé, et permettent d'affirmer sa rectitude. Au-delà du col du Planil, les affleurements de mylonites sont plus réduits et discontinus; ils autorisent cependant à prolonger la faille jusqu'au Nord de Font-Foy, près Pouyardière.

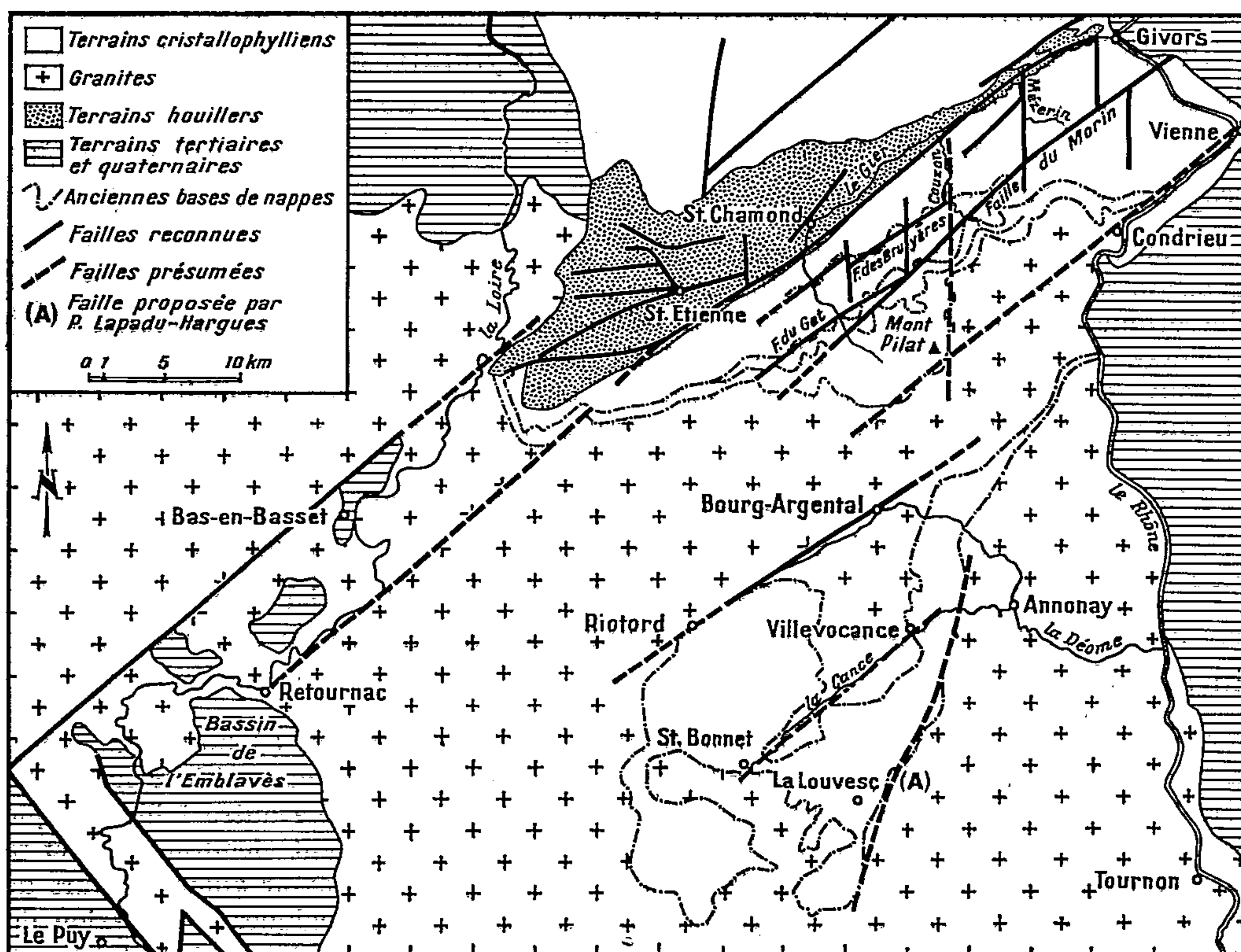
Des accidents de même type et de même orientation, mais de moindre importance, courent au Nord de la faille du Morin et parallèlement à elle :

La fracture *des Bruyères* s'amorce à la pointe sud du réservoir du Couzon et se poursuit en ligne droite sur 8 km, jusqu'au Sud du hameau de Daviarie. Elle est relayée vers le Sud-Ouest par la *fracture de la Rivoire* au Sud, et par *celle de Charmeaux* au Nord. Plus

près du bassin houiller, l'*accident de Granget*, 2 km au Sud-Est de Rive-de-Gier, s'oriente à l'Est-Nord-Est en direction de Trêves. Mentionnons aussi la *fracture de Saint-Jus-sur-Dorlay*, simple diverticule de la faille du Morin et dont la *faille du Gat*, au Sud-Ouest, paraît être la continuation. Cette faille du Gat est intéressante, car elle recoupe les structures plissées antérieures et en particulier une ondulation synclinale d'axe plongeant au Nord-Nord-Ouest près de la Surchette, au Sud de la Valla-en-Gier. Elle permet ainsi de se rendre compte que, au moins dans ce cas, le jeu des blocs s'est traduit par un *effondrement du compartiment septentrional.*

Ainsi définis, ces divers accidents appellent plusieurs remarques :

— le modelé topographique n'intervient pratiquement pas sur leurs tracés; des miroirs de faille, fortement redressés et plongeant au Nord ou au Nord-Ouest, s'observent en divers points;



Accidents cassants des Cévennes septentrionales.

— le plus important d'entre eux, celui du Morin, se confond successivement avec des franges mylonitiques rapportées par A. Demay *à la base de nappes différentes* : nappe du Gier, au Nord-Est de la Croix-de-Trêves; nappe de Laval, à Sainte-Croix-en-Jarez, à They et au Planil; nappe du Pilat, au Soleil et à Roche-de-Sciau (*fig.*). Or, répétons-le, la disposition des affleurements de mylonites que nous avons reconnus entre ces divers points, prouve la continuité et la rectitude de la faille du Morin.

Ces faits démontrent que les surfaces de contact anormal connues dans le flanc nord du mont Pilat sont non point horizontales mais verticales ou

subverticales. L'argument tectonique invoqué par A. Demay en faveur d'un empilement de nappes est donc infirmé par nos observations.

Le même style tectonique paraît bien commander la structure, également au flanc sud du mont Pilat : C'est ainsi qu'entre Riotord et le col du Banchet la vallée de la Déome doit sa rectitude à l'existence d'une grande fracture d'orientation Ouest-Sud-Ouest - Est-Nord-Est, conforme, là aussi, à la direction générale du bassin houiller de Saint-Étienne; et plus au Sud encore, le tracé rectiligne de la vallée de la Cance, de direction Sud-Ouest - Nord-Est, s'explique sans doute de la même façon.

2. L'*autre système* groupe des *fractures qui sont orientées au Nord, au Nord - Nord-Est ou au Nord - Nord-Ouest*. Ces nouvelles cassures, relativement mineures, décrochent les grands accidents longitudinaux où viennent mourir contre eux : ainsi en est-il, au Nord du mont Pilat, de la faille du Mézerin et de celle du Couzon. Les mylonites sont souvent absentes de leur tracé, qu'on découvre en se basant sur des considérations topographiques et sur l'existence de relations anormales entre unités pétrographiques distinctes.

De même que les accidents longitudinaux, ces failles transversales se retrouvent dans la partie méridionale du mont Pilat : en 1955, P. Lapadu-Hargues reconnaissait déjà l'importance des fractures Nord-Nord-Est - Sud-Sud-Ouest dans la région comprise entre Annonay et la vallée du Doux; il en concluait que la bordure orientale du « complexe de la Louvesc », partie des « Nappes cévenoles » de A. Demay, correspondait sans doute « à une cassure verticale bien plus qu'à une frange subhorizontale de nappes » (7).

L'architecture du mont Pilat est donc gouvernée par un réseau de grandes fractures, dont les plus importantes sont d'orientation Ouest-Sud-Ouest - Est-Nord-Est. Ce fait, nouveau, n'a rien qui puisse surprendre car on connaît l'influence de cette direction tectonique en d'autres parties du Massif Central :

Ainsi, non loin de notre région, une faille Sud-Ouest - Nord-Est (8) borde, au Nord, les bassins tertiaires du Puy et de l'Emblavès, ainsi que les lambeaux qui leur succèdent vers le Nord-Est (région de Bas-en-Basset). Pour ces derniers, une autre faille marque probablement la limite de leur extension vers le Sud : un tel accident viendrait en effet se raccorder logiquement au système de Saint-Étienne (*fig.*), après avoir guidé le cours de la Loire, en aval de Retournac. Nombre d'autres traits morphologiques — inflexion du Rhône à Condrieu, par exemple — s'expliquent aisément, du fait de ces deux faisceaux conjugués de cassures.

Une dernière remarque doit être faite : la série houillère de Saint-Étienne est affectée, on le sait, par un ensemble d'accidents longitudinaux dont certains ont un très fort rejet (9). Or, le principal système de fractures que nous venons de mettre en évidence dans le Cristallophyllien voisin est conforme aux plus importants de ces accidents. L'existence même du Houiller, et sa puissance, peuvent ainsi s'expliquer par le jeu des dislocations, de direction varisque, qui fragmentent le socle de toute cette partie du Massif Central, et se raccordent, notons-le, aux lignes tectoniques limitant, plus à l'Ouest, le bord septentrional du horst de la Margeride. Ces cassures jouaient dès avant le Stéphanien, ainsi qu'en témoignent

les galets de mylonites présents dans le conglomérat de base du Houiller et elles étaient encore actives après l'Autunien. Revivifiées, plus tard, par l'orogenèse alpine, elles ont provoqué, non loin de là, l'affaissement de bassins tertiaires, tel celui de l'Emblavès.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) A. DEMAY, *Mem. Serv. Carte géol. Fr.*, 1931.

(2) A. DEMAY, *Ibid.*, 1942.

(3) A. DEMAY, *Ibid.*, 1948.

(4) P. TERMIER et G. FRIEDEL, *Comptes rendus*, 142, 1906, p. 1003.

(5) G. FRIEDEL et F. GRANDJEAN, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 20, 1909-1910, p. 102.

(6) M. CHENEVOY, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, C. R. Collaborateurs, 1961.

(7) P. LAPADU-HARGUES, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 605.

(8) J. JUNG, *Mem. Serv. Carte géol. Fr.*, 1946, p. 127.

(9) J. DE MAISTRE, *Rev. Ind. Min.*, 1944. p. 163.

(*Laboratoire de Géologie appliquée, Faculté des Sciences, Lyon* et *Laboratoire de Pétrographie, Sorbonne, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Relations possibles entre séries renversées et granites dans l'Ouest du Massif Central français.* Note (*) de M. **Jean Lameyre**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au cours d'une étude sur les enclaves des granites à deux micas du Massif Central, l'auteur a été conduit à examiner les bordures de certains ensembles granitiques et à constater qu'ils ont un gisement concordant à l'intérieur de micaschistes en disposition anticlinale liés à des séries cristallophylliennes renversées. Cette structure a jusqu'ici été expliquée par un renversement des séries, suivi d'une granitisation des micaschistes portés en position inférieure. L'hypothèse présentée ici peut rendre compte à la fois du renversement des séries et de la position des granites.

Le complexe granitique du plateau de Millevaches bordé de micaschistes butte à l'Ouest contre les séries du Limousin par l'intermédiaire de la zone broyée d'Argentat. Il est en contact par faille, au Nord, au Nord-Est, et à l'Est, avec les gneiss d'Aubusson et les granites de Guéret et de Meymac. Il est coupé des micaschistes de la Châtaigneraie, au Sud, par le Sillon houiller. C'est seulement dans la région de Marcillac que les micaschistes du Millevaches sont liés à une série métamorphique complète, la série renversée de la moyenne Dordogne définie par M. Roques [1] (*fig.* 2) Le Millevaches apparaît comme une région granitique bordée de micaschistes en contact, par faille ou non, avec des niveaux zonéographiquement plus profonds. On constate que les micaschistes sont affectés de glissements lit par lit importants et sont très souvent discordants dans le détail, mais concordants dans l'ensemble, avec les granites. L'allure anticlinale des micaschistes et l'inversion de la série de la moyenne Dordogne se comprennent si l'on admet qu'il s'agit d'un flanc inverse, mais leur concordance d'ensemble avec les granites suggère que ceux-ci ont pu avoir une influence directe sur leur structure, *et au lieu d'invoquer un renversement antérieur à la granitisation, il paraît plus simple de faire intervenir un mouvement ascendant du complexe granitique dans un état tel qu'il refoule les niveaux qui forment son toit* [2]. *La couverture, mise en forme, prend sa structure concordante.*

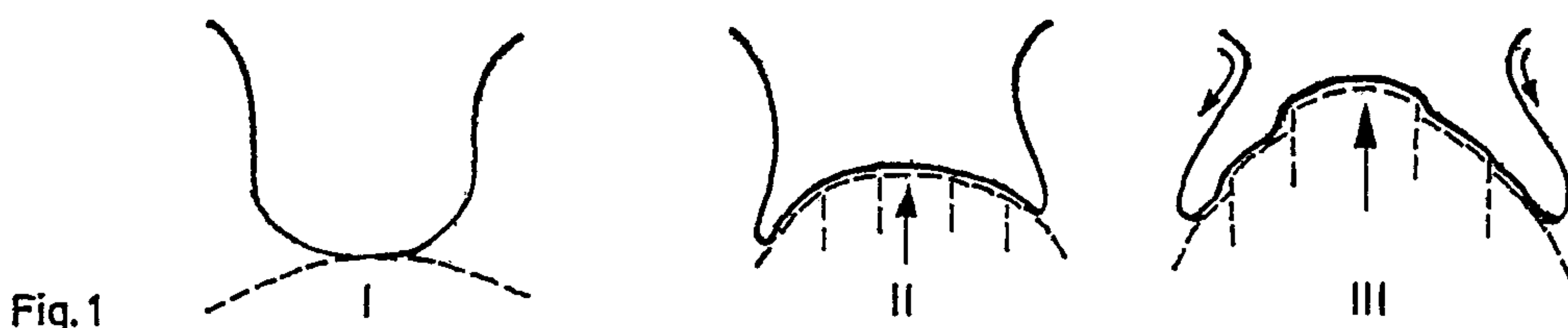
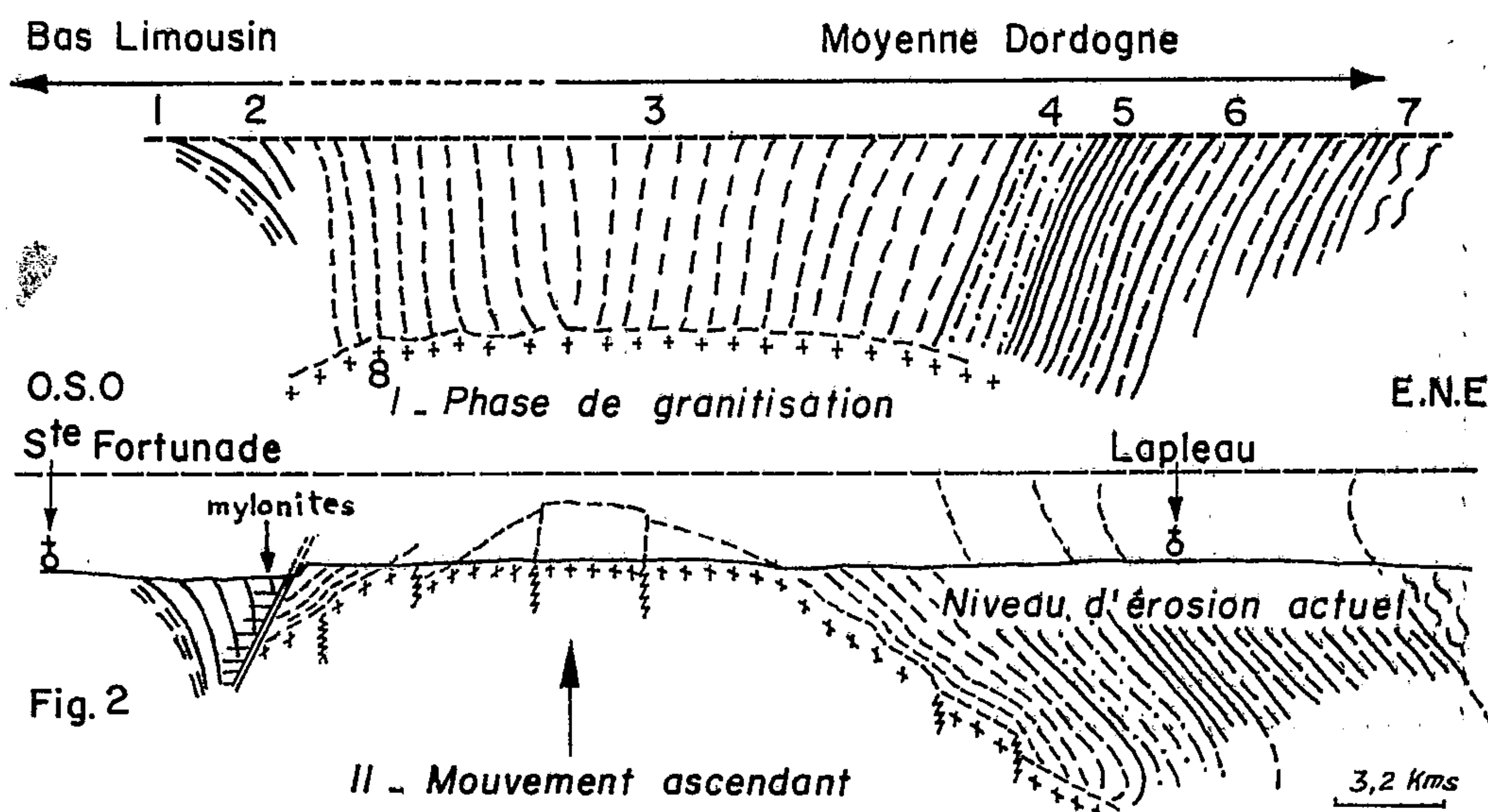


Fig. 1

Le rôle actif dans l'élaboration de cette structure appartient au mouvement ascendant des granites. *Cela implique une nette distinction entre la notion de la mise en place des granites* (*fig.* 1, I) *et celle du mouvement ascendant postérieur les plaçant dans leur position actuelle.* (*fig.* 1, II-III).

Des recherches menées dans la partie médiane du massif [(3), (4)], viennent de révéler, à l'intérieur des granites, des structures orientées sensiblement comme celles des séries du Limousin et obliques sur l'allongement du complexe granitique et de sa bordure de micaschistes. Cette disposition trouve une explication simple dans l'hypothèse proposée : Le Millevaches représente une zone affaissée qui a été granitisée en conservant certains traits de sa structure primitive. L'épisode de granitisation a été suivi d'une remontée des granites qui ont embouti leur couverture en broyant les massifs granitiques adjacents et les séries du Limousin à structures obliques sur l'allongement du Millevaches. L'intensité du broyage le long de la dislocation d'Argentat oblitère les rapports entre le Limousin et le Millevaches, mais on est conduit à penser que cette dislocation correspond à un accident précoce, faille ou flexure, qui aurait eu un rôle essentiel dans l'affaissement de la zone du Millevaches. La carte (3) suggère que le mouvement de surrection a été plus important au Nord, où les micaschistes manquent ou sont réduits à une frange, qu'au Sud, où le granite s'ennoie sous une épaisse couverture : cela explique l'intensité du broyage des bordures Nord. Le fait que la ceinture des granites soit constituée de micaschistes montre, d'autre part, que l'amplitude du mouvement ascendant est restée inférieure à celle de l'effondrement.

Cette hypothèse rend compte à la fois de la concordance des failles bordières avec la bordure de micaschistes et le contour des granites, de l'importance des zones broyées et de leur répartition, enfin de l'inversion de la série de la moyenne Dordogne.



1, Embréchites œillées; 2, gneiss à deux micas; 3, micaschistes; 4, gneiss et leptynites séririciteux à biotite; 5, gneiss à deux micas; 6, gneiss à biotite et sillimanite; 7, anatexites à cordiérite; 8, granites du Millevaches.

La chaîne granulitique de la Haute-Vienne, étudiée par M. Chenevoy ([6]), comprend des granites à deux micas intrusifs et concordants dans les micaschistes de l'axe de la série renversée du Thaurion. L'auteur note que « des mouvements tectoniques d'une certaine ampleur ont affecté les parties hautes de l'édifice granulitique en cours de formation. Ces mouvements se sont traduits par l'apparition de textures orientées, cataclastiques, disposées en zones linéaires subverticales » ([7]). Le schéma d'ensemble est très proche de celui du Millevaches et, pour l'expliquer, on peut penser que le synclinal originel, granitisé dans son fond, a été retourné par un mouvement ascendant du granite qui en porterait la trace sous la forme des zones cataclastiques subverticales.

La série renversée du plateau d'Aigurande ([8]) est jalonnée par des massifs de granites à deux micas, intrusifs et concordants dans les micaschistes de son axe anticlinal. La similitude avec l'exemple précédent est frappante. P. Pruvost ([9]) a fait remarquer que le renversement de la série pouvait s'expliquer par un serrage des micaschistes entre les migmatites de Gargilesse et de Boussac aboutissant à la formation d'un pli en blague à tabac, la structure anticlinale étant due à la montée des granites.

Il est remarquable que l'association des séries renversées et des granites à deux micas se réalise plusieurs fois. La granitisation affecte les niveaux zonéographiquement supérieurs de ces séries. Si, au lieu de faire intervenir un renversement général antérieur, on considère qu'au moment de la mise en place des granites les séries étaient normales, les micaschistes devaient occuper une zone synclinale ou effondrée entre deux môles de gneiss et de migmatites. La remontée dans cette zone d'une masse granitique peut expliquer les dispositions décrites, à condition que ce mouvement ascendant des granites soit indépendant de leur mise en place, détermine le refoulement d'un synclinal à flancs subverticaux ([10]), et se fasse parallèlement à l'axe de ce synclinal. L'inversion ne peut se réaliser quand le toit est au fur et à mesure enclavé ou digéré par une *mise en place ascendante*.

Le fait que de telles dispositions soient liées à des complexes granitiques comprenant des granites à deux micas conduit à se demander si la nature même des granites n'est pas en cause. Nous touchons ici à un autre problème, celui de la granitisation.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

([1]) M. Roques, *Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, 24, 1941, p. 343-365.

([2]) Des granites, d'importance limitée, semblent toutefois s'être mis en place *après* le mouvement ascendant de l'ensemble du complexe.

([3]) M. J. Pavillon, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1960.

([4]) J. P. Risler, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1960.

([5]) M. Donnot, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1958.

([6]) M. Chenevoy, *Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, Paris, 1958, p. 307-327 et 337-342.

([7]) M. Chenevoy, *Ibid.* p. 340.

([8]) J. Delorme et A. Emberger, *Revue des Sciences Nat. d'Auvergne*, 15, 1949, p. 44-82.

([9]) J. M. Peterlongo, *C. R. Somm. Soc. géol. Fr.*, 17, 1953, p. 405.

([10]) P. Bordet, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 387.

(Laboratoire de Géologie et Minéralogie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.)

GÉOLOGIE. — *Observations nouvelles sur le Carbonifère du Plan des Étangs (Hautes Pyrénées espagnoles).* Note (*) de MM. **Charles Delattre** et **Michel Waterlot**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'existence de Carbonifère dans les Hautes Pyrénées centrales espagnoles est connue depuis les travaux de Schmidt et Gourdon qui, à la fin du siècle dernier, découvrirent, au Plan des Étangs, dans des grès et schistes antérieurement attribués au Silurien, des vestiges de plantes déterminés par Zeiller ([1]).

M. Dalloni (1910) ([2]) précisa l'extension de différents gisements de Carbonifère et, en particulier, de celui du Plan des Étangs qu'il attribua au Westphalien par comparaison avec les grès et schistes de cet âge du rio Escarra. Il considérait les sédiments carbonifères comme discordants sur les calcaires et calcschistes dévoniens des Baños de Benasque. Récemment, W. F. J. Kleinsmiede (1960) ([3]) a décrit la série stratigraphique houillère et, comme M. Dalloni, a estimé que ces formations reposaient en discordance sur les sédiments dévoniens.

Nous avons entrepris l'étude de détail des synclinaux carbonifères et nous donnons ici quelques précisions nouvelles sur cette question.

Tout d'abord nous avons eu la chance de découvrir, au cœur de cette série dont la puissance est de l'ordre de 250 m, une faune de Glyphiocératidés. Ces échantillons sont encore à l'étude, mais d'ores et déjà il apparaît qu'il s'agit de fossiles proches de la limite Viséen-Namurien ([4]). Ces formes sont en effet tout à fait comparables à celles décrites en Navarre par Hermann Schmidt (1951) ([5]).

Par ailleurs, l'étude détaillée des contacts entre Dévonien et Carbonifère permet de se rendre compte que, dans cette région, ce dernier n'est jamais discordant sur les strates sous-jacentes. Il ne s'agit que d'illusions d'optique dues au mode particulier des plissements ayant affecté cet ensemble. En effet, le matériel dévonien et carbonifère est plissé en « marches d'escalier » et l'axe des plis présente parfois des ondulations assez serrées provoquant un ennoyage rapide des couches. Ainsi, par exemple, affleurent côte à côte, d'une part, des bancs de schistes et grès carbonifères subhorizontaux et, d'autre part, des calcschistes dévoniens subverticaux, ce qui donne à l'ensemble l'apparence d'une discordance angulaire.

Les deux observations que nous venons de rapporter sont en parfait accord. Les formations houillères du Plan des Étangs renfermant une faune marine namurienne présentent les caractères des bassins paraliques et l'on sait que ces derniers se trouvent dans des zones où les déformations dues à la phase orogénique sudète sont peu marquées. Il reste à fixer avec précision l'âge des terrains compris entre les niveaux fossilifères et les

calcaires dévoniens. Ces formations, essentiellement gréseuses, dont l'épaisseur dépasse 100 m, pourraient représenter le Dinantien. Tout ceci montre l'intérêt d'une étude détaillée de cette série carbonifère qui présente des différences assez marquées avec d'autres régions pyrénéennes décrites antérieurement.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) R. ZEILLER, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), 14, 1886, p. 328.

(2) M. DALLONI, *Ann. Fac. Sciences Marseille*, 19, 1910, p. 1-436.

(3) W. F. J. KLEINSMIEDE, *Leidse Geol. Med. Deel*, 25, 1960, p. 129-244.

(4) Nous devons à M. J. Chalard, Ingénieur-géologue des Houillères du Nord et du Pas-de-Calais, ces précieuses indications concernant la position stratigraphique de cette faune.

(5) H. SCHMIDT, *Paläontologische Zeitschrift*, 24, 1951, p. 184-193.

(Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Lille.)

GÉOLOGIE. — *A propos du Wealdien cantabrique : transgressions et régressions marines climatiques.* Note (*) de M. **Pierre Rat**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans un bassin de sédimentation situé en bordure d'un continent, des modifications durables du régime des pluies seraient susceptibles de provoquer des avancées ou des reculs sensibles du milieu marin. Ces variations climatiques se traduiraient, au sein d'une série géologique, à la manière de véritables transgressions ou régressions bien que la position des rivages puisse rester inchangée.

Les termes de transgression et de régression évoquent l'avancée ou le recul d'un rivage par rapport à une surface continentale. Or, dans l'étude d'une région limitée, plus encore lorsqu'une coupe est son seul élément d'appréciation, le géologue n'observe habituellement pas la trace du rivage, ni celle de son déplacement. Il constate simplement, par exemple, la superposition de faciès marins à une formation d'eau saumâtre ou d'eau douce, ou mieux encore à un niveau d'altération continentale. Il interprète alors ses observations en parlant d'une transgression, ou d'une régression si l'ordre de substitution est inverse.

Pourtant, mis à part le cas où une formation marine repose sur une surface d'émersion indiscutable, il n'est pas certain, dès l'abord, que le changement noté dans la série stratigraphique soit bien dû à l'avancée de la mer sur le continent.

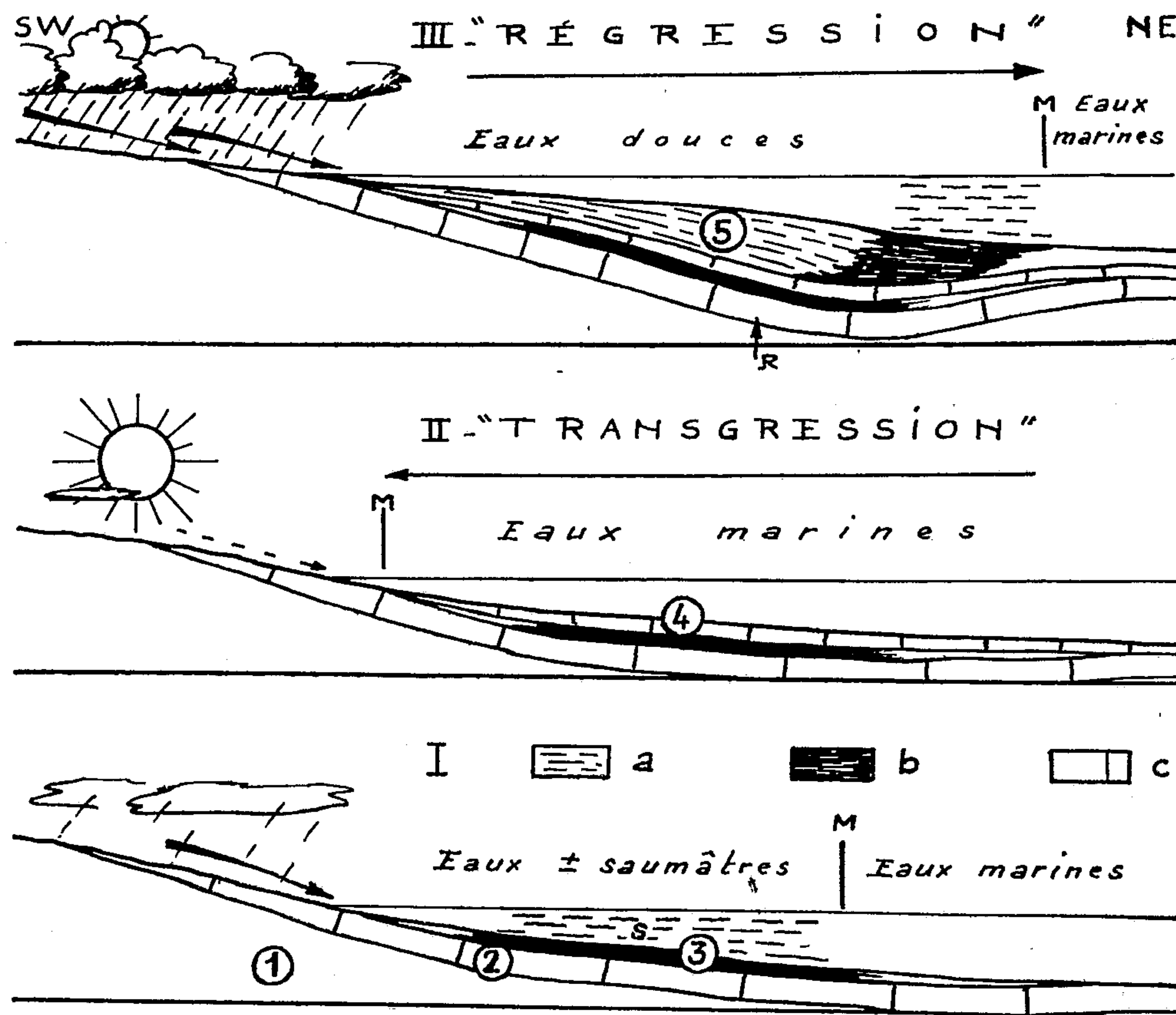
P. Pruvost, E. Roch et T. Sato (1) ont récemment souligné que toute régression marine ne correspondait pas forcément à un amoindrissement de la surface occupée par les eaux, et que l'on constatait parfois, en même temps qu'un rétrécissement du domaine marin, une extension de la nappe liquide, alliée à une diminution de profondeur. Des déformations du continent constituent le mécanisme invoqué par ces auteurs pour interpréter les exemples étudiés. Mais il est d'autres cas où le déplacement du domaine marin semble tout aussi indépendant de la position du rivage et pourrait être commandé par des variations de climat.

Aujourd'hui un fleuve à débit important, qui aboutit dans une mer ouverte, abaisse nettement la salinité en face de son embouchure : moins de 20 ‰ en surface, au lieu de 35 ‰, au fond du golfe de Guinée, et même 14 ‰ au voisinage des bouches du Congo; 5 ‰ seulement, de décembre à février, près du Rio de la Plata (2). Au bout de la Baltique, dans le golfe de Bothnie où n'arrivent pourtant que de petits cours d'eau, la concentration n'est que de 4 à 6 ‰ suivant la profondeur. Dans de telles situations, un changement du volume des arrivées d'eau douce risque d'avoir une répercussion sensible sur la proportion de sel, donc sur toute la biologie du milieu et sur le biofaciès des dépôts; il en résulterait,

pour qui ne peut considérer que les faciès sédimentaires, l'impression d'un recul ou d'une extension de la mer.

La série du Jurassique terminal et du Crétacé inférieur cantabrique, dont j'ai donné une description ailleurs ([3]), me paraît typique à cet égard (*voir* schémas I-III) :

I. Le point de départ est ici un bassin sédimentaire peu profond, un golfe, qui vient de s'individualiser à la suite de gauchissements tectoniques, sur



Schémas interprétant la série purbecko-wealdienne de Santander (Espagne) en fonction de variations climatiques.

Pour la clarté des schémas, les hauteurs d'eau sont considérablement exagérées par rapport à l'épaisseur des sédiments et la côte du golfe est représentée rigoureusement fixe. En fait, elle s'est déplacée par endroits pour des causes tectoniques, mais indépendamment et parfois même en sens contraire de la limite marine.

1. Substratum anté-jurassique. — 2. Série jurassique marine. — 3. Jurassique terminal calcaréo-gréseux et saumâtre (instauration d'une nouvelle paléogéographie à la suite de déformations du continent). Climat pluvieux. — 4. Calcaires marins, néritiques, pouvant être expliqués par une *transgression climatique* sous un ciel devenu plus sec. — 5. Série gréso-argileuse à Unios (Wealdien) passant vers le Nord-Est aux schistes à Ostracodes saumâtres de Biscaye : *régression* interprétée sur le schéma par le simple effet d'un climat à forte pluviosité avec débouché d'un cours d'eau important.

a, faciès d'eau douce; *b*, faciès saumâtres; *c*, faciès marins; *s*, eaux plus ou moins dessalées. M, limite des milieux de sédimentation strictement marins (son déplacement est de l'ordre d'une bonne cinquantaine de kilomètres); R, position approximative de l'une des coupes clés de l'interprétation (Ramales de la Victoria).

les marges de la plate-forme continentale. Les apports d'eau douce importants, sous climat humide, abaissent assez la salinité pour que la vie des organismes sténohalins soit impossible. Le biofaciès des sédiments est alors de cachet saumâtre.

II. La pluviosité diminue. Les eaux de fond de golfe, moins diluées et toujours en communication avec le large, reprennent une salinité normale. Ainsi le milieu marin gagne vers le continent sans que le rivage ait nécessairement migré. D'autre part, la diminution des débits fluviaux entraîne celle des apports terrigènes, de sorte que la sédimentation prend un tour franchement thalassogène avec genèse de calcaires néritiques.

Dans la série géologique, la variation climatique s'exprime donc comme le ferait une avancée du littoral sur le continent : apparition de sédiments marins au-dessus de formations saumâtres, diminution du matériel détritique, c'est-à-dire « éloignement » des influences continentales.

III. Un accroissement considérable de la pluviosité exagérant les arrivées d'eau fluviale entraîne une dessalure extrême du golfe, une recrudescence de l'érosion sur le continent, de puissants apports argilo-sableux. En employant des termes classiques, nous écrirons que les sédiments deviennent plus « littoraux ». On ne s'exprimerait pas autrement pour une régression vraie.

Si l'hypothèse reçoit confirmation, de telles fluctuations des limites du domaine marin, dues à des changements dans les régimes pluviométriques et sans rapport nécessaire avec un déplacement du littoral ou variation du niveau des océans, mériteraient d'être classées sous le nom de *transgressions et régressions marines climatiques*. Importantes à l'échelle d'un bassin sédimentaire, elles seraient tout à fait différentes par leur mécanisme et leur extension des transgressions et régressions climatiques planétaires du glacio-eustatisme.

(*) Séance du 2 janvier 1963.
(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1742.
(2) J. Rouch, *Traité d'océanographie physique*, II, 1946, p. 177.
(3) *Publications Université Dijon*, 18, 1959 et *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 4, fasc. 1, 1962.

GÉOLOGIE. — *Subdivisions principales du Prébétique et du Subbétique au Sud-Est de Caravaca (province de Murcie, Espagne).* Note (*) de M. **Jacques Paquet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le Prébétique autochtone de Moratalla est chevauché au Nord-Est de Caravaca par l'unité intermédiaire de la Puerta dont la série stratigraphique est définie. Le domaine subbétique, chevauchant cette unité intermédiaire, se subdivise en deux ensembles : l'un, le Subbétique nord, comportant une semelle triasique, possède un Jurassique calcaire, un Crétacé et un Nummulitique marneux; l'autre, le Subbétique sud possède un Jurassique moyen et supérieur, un Crétacé marneux et un Nummulitique calcaire.

La bande de terrains allant de la Sierra Espuna au bassin de Moratalla représente à elle seule toute la largeur du domaine subbétique *sensu lato* jusqu'à la partie méridionale du domaine prébétique. Poursuivant par des levers au 1/50 000 les travaux de P. Fallot [(1), (2)] dans cette zone, j'ai été amené à définir (3) plusieurs ensembles stratigraphiques et tectoniques sur la transversale de Caravaca. Du Nord vers le Sud, se distinguent les ensembles suivants :

1. *Le Prébétique autochtone (sensu stricto).* — Il s'étend au Nord de Caravaca et au Nord-Ouest de la Sierra de la Puerta. Il comporte (4), transgressif sur le Crétacé (dolomies), un Lutétien assez détritique sur lequel reposent directement des argiles rouges de l'Oligocène supérieur [l'existence de l'Éocène supérieur (2) est problématique]. Le Miocène inférieur et « moyen » (marnes bleutées) arrive en nette transgression sur cet Oligocène.

2. *L'unité intermédiaire de la Puerta.* — Elle est visible entre Caravaca au Sud-Ouest et Calasparra au Nord-Est. Cette unité est totalement renversée et s'enfonce sous la semelle triasique du Subbétique.

Au niveau de Caravaca, affleurent les calcaires noduleux du Tithonique suivis de marno-calcaires et de marnes du Néoconien. L'Aptien (supérieur) est représenté, de bas en haut : d'abord par des marnes gréseuses micacées et des calcaires marno-gréseux à Oursins et à Orbitolines (seulement au sommet), ensuite par deux barres de calcaires à Orbitolines (faciès urgonien) séparées par une formation peu épaisse de type flysch (grès roux calcareux micacés, à pistes de vers, et marnes sableuses rousses). L'Albien est sous forme de marnes bleues pyriteuses, micacées, glauconieuses à la base, passant à leur sommet à des calcaires très marneux et à des marnes grises à Ammonites (Albien supérieur). Le Cénomanien est constitué de calcaires marneux blancs et de marnes blanches. Il est suivi d'un ensemble conglomératique (poudingues avec brèches de base) remaniant des calcaires compacts (Turonien ?). Le Sénonien est calcaire, plus ou moins marneux avec, au sommet, des couches colorées santoniennes rappelant les « couches rouges » (6) du Subbétique. Le Sénonien, à la différence des termes qui l'encadrent, comporte de riches microfaunes pélagiques. Toutefois, le Maestrichtien revêt la forme de calcaires marneux et de

marnes blanches à Inocérames. La base de l'Éocène comporte le Paléocène, représenté par des marnes rouges et vertes avec quelques niveaux calcaires, auquel succèdent des sables jaunes et blancs plus ou moins consolidés, sous un Cuisien-Lutétien inférieur formé de calcaires gréseux roux et de marnes sableuses micacées. Le Lutétien plus élevé montre des calcaires à grandes Nummulites, des calcaires à débris et des marnes grises. Des calcaires blancs correspondent au Priabonien sur lequel repose un ensemble calcaire oligo-miocène débutant par un niveau de calcaire à Lithothamniées et à Oursins. A ces termes calcaires, font suite des marnes miocènes de même faciès que celles qu'on retrouve dans le bassin de Moratalla ([4]).

L'unité de la Puerta chevauche les marnes miocènes du Prébétique *sensu stricto*. Cette unité paléogéographique intermédiaire entre Prébétique et Subbétique doit correspondre à celle qu'à définie A. Foucault dans la région au Nord de Huescar ([5]).

3. *Le Trias formant la base du Subbétique.* — Il affleure au front du Subbétique entre Caravaca et Calasparra. Très épais au Nord Cegegin, il comprend des grès et des marnes rouges à gypse du Trias inférieur, suivis de calcaires à *Myophoria*, de calcaires à débris et de dolomies minéralisées du Trias moyen. Le Trias supérieur est représenté par des marnes à gypse, cargneules et dolomies, ainsi que par des dolérites. Ce Trias est très puissant à la base du Subbétique nord (défini ci-après). Il se trouve aussi sous la Sierra de Burete, la Loma de Solana, la Sierra de Ceperos et en larges affleurements dans la région de la Paca. Il semble subir une réduction notable d'épaisseur vers le Sud, par étirement.

4. *Le Subbétique nord.* — La série du Subbétique nord possède un Jurassique calcaire, un Crétacé et un Nummulitique marneux. Il constitue la Loma de Solana, les Sierras de Burete, de Ceperos et de la Labia. Il semble lié stratigraphiquement au Trias basal dont nous venons de parler. Le Lias inférieur est dolomitique. Viennent ensuite des calcaires compacts gris suivis de calcaires légèrement gréseux du Toarcien inférieur et moyen. L'Aalénien-Dogger semble représenté par des niveaux de calcaires à interlits marneux et à nombreux silex; ces niveaux siliceux prennent une grande extension verticale dans la partie sud de ce Subbétique. Le Malm est constitué de calcaires noduleux rouges; toutefois, le Tithonique est sous forme de microbrèches calcaires rouges. A la sédimentation calcaire du Jurassique succède celle, à dominante marneuse, du Crétacé [([7]), ([8])] : marno-calcaires à Ammonites du Néocomien, grès roux et marnes sableuses de l'Aptien (?), marnes à fossiles pyriteux de l'Albien. Sur ce Crétacé moyen repose le Crétacé supérieur ([6]) : Cénomanien (calcaires marneux et marnes), Coniacien (calcaires blancs à silex), Santonien (marnes rouges), Campanien-Maestrichtien (marnes blanches et calcaires). Le « Danien » ([4]) est sous forme de marnes grises et rouges, suivies de marnes grises paléocènes, de marnes rouge brique ou blanches et de calcaires blanchâtres de l'Yprésien-Lutétien inférieur, sur lesquels viennent en continuité les

marnes blanches du Lutétien supérieur-Bartonien. L'Oligocène, bien que concordant, est transgressif (marnes blanches).

4. *Le Subbétique sud.* — La série du Subbétique sud possède un Jurassique moyen et supérieur (?), un Crétacé marneux et un Nummulitique calcaire. Il forme le puissant massif de la Sierra Ponce et, situé dans des régions plus méridionales, il s'enfonce au Nord sous le Trias formant la base du Subbétique nord.

Ce Subbétique sud possède son propre Trias : dolomies sombres minéralisées suivies d'un Muschelkalk calcaire, banal, auquel fait suite un Keuper bariolé et gypsifère. Sur le Trias, on observe une grande épaisseur de dolomies grises (Lias inférieur), suivies de calcaires compacts, de calcaires à grands Lamelllibranches et de calcaires à silex. Le Lias supérieur est vraisemblablement représenté par des calcaires gréseux roux à Lamellibranches et Brachiopodes, suivis de marnes ocres à Ammonites. Le Dogger et le Malm sont probablement sous forme de marnes et de marno-calcaires gris à Radiolaires. Le Crétacé inférieur, en continuité avec ce Jurassique, est constitué de marno-calcaires gris (avec niveaux de silex) surmontés de marnes bleu sombre micacées du Crétacé moyen. Le Crétacé supérieur est représenté par des calcaires marneux blancs à *Globotruncana*, des calcaires marneux à silex et, au sommet, des « couches rouges » sénoniennes. Le Subbétique sud semble posséder une couverture de calcaires nummulitiques.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) P. FALLOT, *Bol. R. Soc. esp. Hist. Nat.*, Madrid, 31, 1931, p. 113-132.

(2) P. FALLOT, *Cons. sup. Inv. Cient.*, Madrid, 1945.

(3) J. PAQUET, *Ann. Soc. géol. Nord.* Lille, 82, 1963 (sous presse).

(4) M. DURAND-DELGA et J. MAGNÉ, *Rev. Microp.*, Paris, nº 3, p. 155-175.

(5) A. FOUCAULT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2038.

(6) P. FALLOT, M. DURAND-DELGA, R. BUSNARDO et J. SIGAL, *Notas y Com. Inst. geol. Min. Esp.*, Madrid, nº 50, p. 283-298.

(7) J. PAQUET, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (7), 3, p. 74-76.

(8) J. PAQUET, *Notas y Com. Inst. geol. Min. Esp.*, Madrid, nº 67, p. 147-158.

(*Faculté des Sciences de Lille, Géologie.*)

GÉOLOGIE. — *La stratigraphie du jbel Bou-Arfa (Haut Atlas oriental marocain).* Note (*) de M. **Renaud du Dresnay**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Attribution au Lias de la série minéralisée du jbel Bou-Arfa (Maroc oriental), basée sur la découverte de Lamellibranches et de Gastéropodes connus au récif du jbel Bou-Dahar (Maroc oriental) et au Portugal.

Le jbel Bou-Arfa, une des crêtes culminantes du Haut Atlas oriental marocain, est situé sur l'un des points singuliers de la chaîne bordière nord de cet atlas, au point où sa direction Est-Ouest s'infléchit pour prendre la direction Sud-Ouest - Nord-Est en direction de l'Algérie. Cette chaîne sépare au Sud la partie proprement atlasique, plissée puis récemment effondrée, du domaine plus rigide des Hauts Plateaux, au Nord.

La série stratigraphique du jbel Bou-Arfa comprend, au-dessus du socle paléozoïque ou précambrien :

a. Un horizon détritique inférieur, violacé ou rose, appelé arkoses inférieures (G. Pouit vient d'y distinguer deux formations superposées : une formation inférieure conglomératique violacée, qui évoque le Trias, repose directement sur le socle; elle est recouverte par une formation conglomératique rose).

b. Une lentille de calcaires, souvent roses, parfois dolomitiques, avec amas de minerai de manganèse exploité. Cette lentille, puissante de 100 m dans la partie sud de la montagne, diminue rapidement d'épaisseur vers le Nord; les derniers bancs calcaires y disparaissent au sein des horizons détritiques. Des calcaires mieux lités, fréquemment séparés par des interlits rouges avec surfaces polygonales, indices d'émersions, forment le sommet de la lentille.

c. Un nouvel horizon conglomératique rose, formé d'éléments cristallins (granites, granites à muscovites, aplites), appelé « arkoses supérieures » et dont l'épaisseur peut atteindre 200 m.

d. Le sommet de la montagne est formé d'une dalle calcaréo-dolomitique discordante, d'épaisseur constante (250 m).

L'ensemble de cette série stratigraphique se présente sous forme d'un anticlinal s'ennoyant à l'Est, ouvert à l'Ouest, et coupé par un pli-faille assez brusque sur son flanc sud.

Cette série, où l'on ne connaissait pas de fossiles, a reçu différentes interprétations.

La première description en est due à Ph. Russo [1] : la corniche supérieure était considérée comme « calcaires et dolomies compactes à grain fin, probablement liasiques et jurassiques », et les trois horizons inférieurs (*a*, *b*, *c*) étaient attribués au Trias par analogie avec des coupes analogues de la région d'Oujda (où l'on connaît effectivement un niveau calcaire

du Trias), en se basant aussi sur la coloration généralement rouge ou violette de ces trois formations et sur l'allure de cycle sédimentaire complet de cette série (un épisode calcaire entre deux épisodes détritiques).

Une étude de P. Poldini (1932) permit le levé de la première carte géologique, ainsi que la séparation de différents horizons dans la série *b*; mais en raison du caractère limité de son étude, P. Poldini n'avait fait aucune attribution stratigraphique et s'était borné à des divisions lithologiques; on lui doit la découverte d'un banc à gros pisolithes calcaires, qui par ses caractères lithologiques bien reconnaissables fournit localement un repère assez commode.

E. Roch ([2]), dans l'*Histoire stratigraphique du Maroc*, a noté l'anomalie que constituait, en dehors de tout cadre paléogéographique convenable, la présence de calcaires « triasiques » à plus de 150 km au Sud des derniers témoins septentrionaux d'authentique Trias calcaire, et il s'était étonné de leur attribution au Trias.

L'étude du jbel Bou-Arfa ayant été reprise dans un cadre régional, de nombreuses difficultés sont venues de l'absence de repères paléontologiques connus et de l'impossibilité de suivre les couches en continuité du fait des rapides changements de faciès, de la dolomitisation parfois massive et de la tectonitisation intense (accident nord-atlasique).

1. L'âge de la corniche supérieure, ou « dalle des Hauts Plateaux », traitée à part à cause de sa position transgressive et discordante, est demeuré quelque temps incertain du fait du manque de rigueur des arguments invoqués; il a été finalement fixé à l'Aalénien-Bajocien inférieur, en raison de la présence d'éléments paléontologiques de cet âge dans la même formation, au jbel Klakh, à environ 20 km à l'Est.

2. L'horizon *c* fut attribué par G. Choubert ([3]), pour des commodités cartographiques, au Lias supérieur continental; manière de voir encore partagée par P. Fallot en 1954.

Déjà auparavant il était devenu évident que l'épisode arkosique supérieur ne devait pas être réduit au rang de niveau-repère cartographique, mais devait être considéré comme un faciès traduisant une histoire géologique et une origine sédimentologique propre ([4]). Il existe, en effet, des variations très rapides d'épaisseur dans cet épisode; en outre, de l'autre côté des importants accidents tectoniques qui traversent la chaîne, les arkoses passent latéralement à une formation calcaréo-détritique (calcaires à galets de quartz ou à graviers) contenant une faune d'Ammonites allant de la zone à *obtusum* à la zone à *margaritatus* (Lias inférieur et moyen), dont je dois les déterminations précises à D. T. Donovan. A 10 km de Bou-Arfa, un horizon d'arénite, situé assez haut dans les arkoses supérieures, a également livré une faune de Gastéropodes, accompagnés de rares *Fuciniceras* du début du Domérien ([5]).

3. Ces éléments n'étaient pas valables, en toute rigueur, pour le problème du jbel Bou-Arfa. Les premiers fossiles, trouvés en quelques points au-dessus des arkoses supérieures *c* (à la base de la corniche supérieure) ont été quelques Rhynchonelles, malheureusement indéterminables.

4. Une analyse microfaunique, due à J. Emberger, a permis d'identifier dans l'épisode calcaire *Paleodosycladus mediterraneus* Pia, connu en différents points du domaine mésogéen, mais la répartition stratigraphique de cette algue dans tout le Lias ne permet pas plus de précisions (d'après Sartoni et Crescenti, 1959).

5. A 5 km Sud du jbel Bou-Arfa, un banc calcaire, assez haut au sein des arkoses supérieures, montre, sur 1 m, de grands Lamellibranches aux charnières de *Perna* (*P.* cf. *tamarelli* G. Boehm), dont on connaît de grands amoncellements de type pararécifal dans tout le Lias moyen du jbel Bou-Dahar, surtout dans la moitié inférieure (Carixien). La présence de ces Lamellibranches confirme que les arkoses supérieures, envisagées comme un faciès latéral de bordure, peuvent descendre assez bas dans la série du Lias.

6. Enfin, parmi les bancs lités du sommet de la lentille *b*, l'un d'eux, qui disparaît rapidement dans les arkoses supérieures, avait montré depuis longtemps (R. du Dresnay, 1948; G. Dubar, 1948) des sections de Gastéropodes. Il a été possible, très localement, d'y extraire quelques coquilles rapportées à *Neritodonus*?, *Zygopleura paradisi* G. Boehm (deux exemplaires), *Boehmia exilis* J. Boehm (un exemplaire), déterminés par G. Dubar (1962). La première de ces espèces a été trouvée par G. Dubar au jbel Bou-Dahar près de Beni-Tajjite, à la fois dans les bancs terminaux, près du Toarcien, mais aussi dans la partie la plus basse de ce gisement.

D'autre part, *Boehmia exilis* J. Boehm est connu au Portugal [6], et avait d'abord été rapporté à l'Hettangien. P. Choffat [7] a montré que les « couches à *Boehmia exilis* » sont sinémuriennes, opinion reprise par F. Moitinho d'Almeida et R. Mouterde [8], qui les placent dans le Sinémurien inférieur (au sens de d'Orbigny). R. Bourrouilh [9] a retrouvé cette espèce parmi des échantillons du Lias inférieur du Tamlelt (à 60 km de Bou-Arfa), à proximité du Primaire.

Le cas du *Boehmia exilis*, fréquent dans le Sinémurien inférieur du Portugal et connu dans le Tamlelt dans un horizon du même âge, pourrait permettre d'attribuer le sommet de la lentille calcaire minéralisée de Bou-Arfa au Sinémurien, ce qui s'acccorderait avec les autres éléments d'information. Cependant, la faible valeur stratigraphique des Gastéropodes et la présence de *Zygopleura paradisi* à un niveau stratigraphiquement plus élevé du Bou-Dahar, introduisent une certaine ambiguïté et doivent, bien que le problème stratigraphique soit maintenant cerné de plus près, inciter à la prudence.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) *Ann. Univ. Lyon*, nouv. série, fasc. 45, 1927.

(2) *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 80, 1950, p. 218.

(3) G. Choubert et J. Marçais, *XIXe Congr. géol. int.*, Alger, 1952, monogr. rég., 3e série, Maroc, n° 6, p. 41 et 56.

(4) R. du Dresnay, *Ibid.*, fasc. 21, p. 314.

(5) R. du Dresnay, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2517.

(6) J. Boehm, *Z. dtsch. geol. Ges.*, 53, Heft 2, 1901, p. 211.

(7) *Commun. Commiss. Serv. géol. Portugal*, 5, 1903, p. 49.

(8) *Lexique stratigraphique international*, C. N. R. S., Paris, 1, fasc. 10 *b*, 1958, p. 112.

(9) *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1962.

(*Service géologique du Maroc, Rabat.*)

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Arrêt de développement et dérèglement du métabolisme du fer parmi les Foraminifères du flysch.* Note (*) de Mme **Marguerite-Marie Rech-Frollo**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les Foraminifères sont à peu près les seuls fossiles d'intérêt stratigraphique du flysch; la connaissance de leur mode de vie est donc d'un bon apport pour la détermination de l'environnement de dépôt des formations groupées sous ce terme. Cependant, en l'état actuel des recherches, l'écologie de cette classe de Protistes n'est qu'imparfaitement connue, seuls certains cas pathologiques ont pu être étudiés plus en détail. On conçoit tout l'intérêt soulevé lorsque, parmi les Foraminifères du flysch, de tels cas sont rencontrés et peuvent être identifiés.

Mes observations sur les différentes séries de flysch m'ont permis de déceler, en compagnie parfois de Foraminifères normaux, une foule d'autres individus qui s'en écartaient totalement par un certain nombre de caractères aberrants. Ces Foraminifères, toujours présents aussi bien dans les pélites que dans le ciment des grès et microbrèches, mais généralement sans intérêt stratigraphique, passent facilement inaperçus. Leur taille est exiguë (0,03 à 0,17 mm), leur test, parfois chitineux, est formé surtout de calcite d'une extrême finesse (de l'ordre du millième de millimètre), hyaline ou microgrenue. Le nombre de loges d'un genre donné est incomplet, certaines sont exagérément développées par rapport aux autres. L'intérieur des loges est rempli à des degrés divers par des cristaux rhomboédriques ou cubiques de taille infime (0,005 à 0,008 mm) et de teinte noire, opaques, juxtaposés à des agrégats muriformes également noirs. En lumière réfléchie les teintes deviennent brun rouge vif, avec des reflets dorés, il s'agit donc d'oxydes de fer autres que la limonite et de pyrite et marcassite. Dans les variétés de roches du flysch qui ont subi des recristallisations calcitiques, le test se confond en partie ou totalement avec le ciment en calcite grenue; seuls les contours des agrégats ferrugineux et pyriteux conservant la forme de l'individu permettent de l'identifier.

Les auteurs suisses [(1), p. 287] signalent même dans certaines roches du flysch des larves de Mollusques également envahies par l'oxyde de fer et la pyrite.

Depuis Rhumbler [(2), p. 419] la présence d'oxyde de fer et de pyrite à l'intérieur des tests de Foraminifères est généralement interprétée comme un phénomène résultant de la décomposition de la matière organique après

la mort de l'individu, dans un milieu réducteur riche en H_2S. Cependant, Jean Le Calvez [([3]), p. 335-337] observant des Foraminifères *vivants* : *Planorbulina mediterranensis* et *Rotalia beccari*, avait remarqué que « dans les bassins peu ouverts, riches en vases putrides (darse de Villefranche, par exemple) », ou « dans les vases d'estuaires » [([4]), p. 172] le fer, qui, normalement est assimilé par les mitochondries, se trouvait dispersé dans des vacuoles pathologiques de plus en plus nombreuses, selon les cas, jusqu'à envahissement complet de la cellule. En même temps, d'autres signes pathologiques devenaient évidents : turgescence du noyau et traînées diffuses dans le cytoplasme. La cellule chargée ainsi en oxydes de fer, *in vivo*, s'acheminait vers l'apparition de la pyrite par l'action de l'hydrogène sulfuré du milieu putride. Et l'auteur ajoutait : « Très souvent cette dégénérescence ferrugineuse s'accompagne d'envahissement bactérien, mais il est malaisé de savoir lequel des deux phénomènes précède l'autre [([3]), p. 336]. La proportion d'oxyde de fer augmente lorsqu'on se rapproche du rivage [([3]), p. 337]. Les Foraminifères atteints meurent sans se reproduire ».

Il apparaît ainsi comme certain que la présence d'oxyde de fer et de pyrite à l'intérieur des loges de Foraminifères est, dans certains cas du moins, un phénomène pathologique en rapport avec un milieu de vases, ou sables vaseux, putrides. De tels milieux où « l'hydrogène sulfuré diffuse même dans l'eau environnante » à partir du fond, peuvent prendre naissance [([5]), p. 227-228] dans certains deltas, certaines mers côtières, sur des hauts fonds, ou, par l'action de courants ascendants (upwellings) ([6]), dans des mers côtières même ouvertes. Cependant les organismes chargés d'oxyde de fer et en partie pyritisés du flysch présentent, en outre, deux caractères originaux : ils sont tous demeurés à l'état jeune, voire même embryonnaire, ils voisinent par endroits et par moments, dans une même roche, avec des débris d'organismes et des Foraminifères de taille normale et exempts de tous caractères de dégénérescence. Ces derniers, cependant, groupés par ordre de tailles semblables, témoignent incontestablement d'un remaniement ([7]); rien de surprenant d'ailleurs pour les Foraminifères, étant donné qu' « ils sont des plus aptes à être véhiculés lorsque la mer est agitée par les vagues ou parcourue de courants violents [([8]), p. 133]. En outre, de menus débris végétaux très abondants et semblables à de la « paille hachée » ([9]), carbonisés ou non, se trouvent dispersés dans les roches du flysch ou groupés en « lits de son » sur les surfaces psammitiques.

L'ensemble de ces observations nous fait apparaître comme certain que le milieu où vivaient les organismes du flysch prenait périodiquement plusieurs aspects différents :

1. Un milieu bien oxygéné et riche en fins apports organiques favorisait particulièrement bien l'emplacement de zones de frai, comme cela arrive actuellement sur des « parties supérieures du plateau continental » ou sur des hauts fonds. Dans de tels milieux se développent et vivent les

cordons de ponte et les larves de Gastéropodes et autres Mollusques, organismes qui en partie « hantent la haute mer » à l'état adulte [(5), p. 235], ainsi que de jeunes Foraminifères.

2. Des ruptures d'équilibre d'ordre climatique (upwellings), produits par certains vents violents soufflant de la côte, ou d'importantes nappes d'eau douce produites à la surface de la mer par de fortes crues de rivières maritimes [phénomènes observables actuellement dans la baie d'Alger, par exemple (12)], transformaient de vastes zones du milieu oxygéné en un milieu sapropélique, de vases et sables vaseux putrides; les organismes frappés de dégénérescence ferrugineuse mouraient avant même d'atteindre leur forme adulte.

3. Des ruptures d'équilibre d'un ordre et d'une intensité beaucoup plus forts que les précédentes, certainement en rapport avec des causes internes (séismes, mouvements oscillatoires), étaient à l'origine de courants violents, qui, en même temps qu'une dispersion d'apports terrigènes accumulés près du littoral pendant les périodes de crue, produisaient le mélange des organismes atteints de dégénérescence ferrugineuse et des organismes et débris d'organismes normaux, soit remaniés de roches plus anciennes et accompagnant le matériel terrigène, soit contemporains et entraînés par flottaison dans les bassins peu profonds (7).

4. Les périodes de calme qui suivaient fermant le cycle des perturbations tectoniques et climatiques, permettaient le rétablissement des conditions oxygénées du milieu. Au début une eau fortement turbulente se déchargeait lentement de son contenu organique et minéral, par dépôt gradué, selon le diamètre des particules [de tels phénomènes sont observables actuellement sur la plate-forme au large et dans certaines criques de la Costa Brava, par exemple (13)]. Pendant les périodes de dépôt, un bon nombre de Foraminifères de taille minime, des débris végétaux — ainsi d'ailleurs que des particules minérales de la vase, grains menus de glauconie, poudres calcaires — devaient se déposer mêlés aux éléments les plus grossiers par adsorption et surtout par percolation [(10), p. 441]. Ceci explique, entre autres, l'existence d'un ciment originel de constitution identique dans une même séquence de flysch, de ses termes les plus grossiers à ses termes les plus fins.

Des signes additionnels confirment la valeur de ces hypothèses : richesse des roches du flysch en paillettes et fins débris charbonneux et en glauconie. En effet, le premier caractère suppose l'existence de vents violents susceptibles de disperser au loin de fines brisures végétales formées aux dépens d'une végétation herbacée côtière. Le second caractère, l'existence de fortes quantités de glauconie, semble bien requérir la présence d'un milieu marin peu profond, fortement oxygéné au début, sa transformation ensuite en un milieu réducteur de vases putrides, en même temps que s'effectuait un riche apport de matériel organique et un tout aussi riche apport de matériel détritique frais d'origine minérale (11).

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) P. Corminbœuf, *Eclog. Géol. Helv.*, 52, 1959, p. 271-292.
(2) L. Rhumbler, *Nachr. Ges. Göttingen*, 12, 1892, p. 419.
(3) J. Le Calvez, *Vie et Milieu*, 2, n° 3, 1951, p. 335-337.
(4) J. Le Calvez *in* P. Grassé, *Traité de Zoologie*, I, 1952.
(5) H. et G. Termier, *Erosion et Sédimentation*, Masson, Paris, 1960.
(6) Brongersma-Sanders, *Verh. Kon. Ned. Ak. Amsterdam Afd. Nat.*, 2, DL. 45, 1948.
(7) M. Rech-Frollo, *Comptes rendus*, 254, 1961, p. 708.
(8) J, Sigal, *in* P. Piveteau, *Traité de Paléontologie*, fasc. I 1952.
(9) M. Grangeon, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5, 1960, p. 631.
(10) J. Bourcart, *Vie et Milieu*, 6, n° 4, 1955, p. 435-519.
(11) Ida Valeton, *Mitteil. Géol. Inst. Hamburg*, 27, 1958, p. 88-131.
(12) Observations communiquées par G. Lucas.
(13) Observations personnelles.

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Découverte de Chitinozoaires d'âge silurien dans les schistes de Steige (vallée de l'Andlau, Vosges).* Note (*) de Mlle **Jeanne Doubinger** et M. **Jean-Paul von Eller**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Introduction. — Les schistes de Steige sont dans leur ensemble très modifiés, soit sous l'influence des mouvements tectoniques d'âge varisque qui les ont affectés, soit par le métamorphisme qu'ils ont subi au contact des granites hercyniens du massif du Champ-du-Feu. Il existe cependant quelques secteurs préservés à l'état de sédiment dans la partie méridionale de la formation. Le schiste a alors une couleur lie-de-vin, et le litage est souligné par l'alternance de très petits lits argilo-phylliteux et argilo-quartzeux. De tels échantillons ont été prélevés dans le vallon du Lilsbach (affluent de l'Andlau), lors de la cartographie régulière de la feuille de Sélestat. En lame mince apparaissent de petites sections arrondies, oblongues ou plus ou moins rectangulaires, d'une dimension de 100 μ environ, remplies de produits micacés. Ces sections présentent une structure organisée, avec des cloisons (*fig.* 1) et une pellicule tégumentaire dont l'aspect charbonneux a orienté nos recherches.

Les Chitinozoaires. — L'étude microscopique du résidu de l'attaque chimique de la roche a permis de préciser la nature des organismes observés en lame mince : ils appartiennent indiscutablement au groupe des Chitinozoaires [1]. Il s'agit de formes à tégument chitinoïde épais et opaque, fortement carbonisé (*fig.* 2). Ce caractère, qui peut être lié au milieu plus ou moins propice à la bonne conservation de ces fossiles, s'observe assez généralement dans le Paléozoïque ancien. On peut rattacher les formes trouvées dans les schistes de Steige à des types décrits antérieurement, en particulier aux genres *Cyathochitina*, *Clathrochitina*, *Desmochitina*, *Rhabdochitina*, *Conochitina*. Cette association de formes rappelle celle identifiée dans le Silurien (Ordovicien - Gothlandien) de Bretagne (Deunff, 1958) [2], de la Baltique et de la Bohême (Eisenack, 1931 à 1937, 1948) [3], du Sahara (Taugourdeau et De Jekhowsky, 1960) [4].

Age des schistes de Steige. — Ainsi se trouve précisé l'âge silurien (Ordovicien-Gothlandien) des schistes de Steige, terme le plus récent de la série antédévonienne du socle vosgien. Cette formation, réputée azoïque, n'avait pu être datée jusqu'ici que par analogie avec les séries cambro-siluriennes du Fichtelgebirge, selon une proposition de Buecking (*in* J. Jung, 1927) [5]. Cette donnée nouvelle est particulièrement bienvenue au moment où, dans les recherches pétrographiques, se pose la problème de la parenté

entre la série ophiolitique du Champ-du-Feu (Dévonien inférieur à moyen) et les intercalations — ou intrusions — de roches vertes disséminées dans a partie septentrionale des schistes de Steige. La « lacune calédonienne »

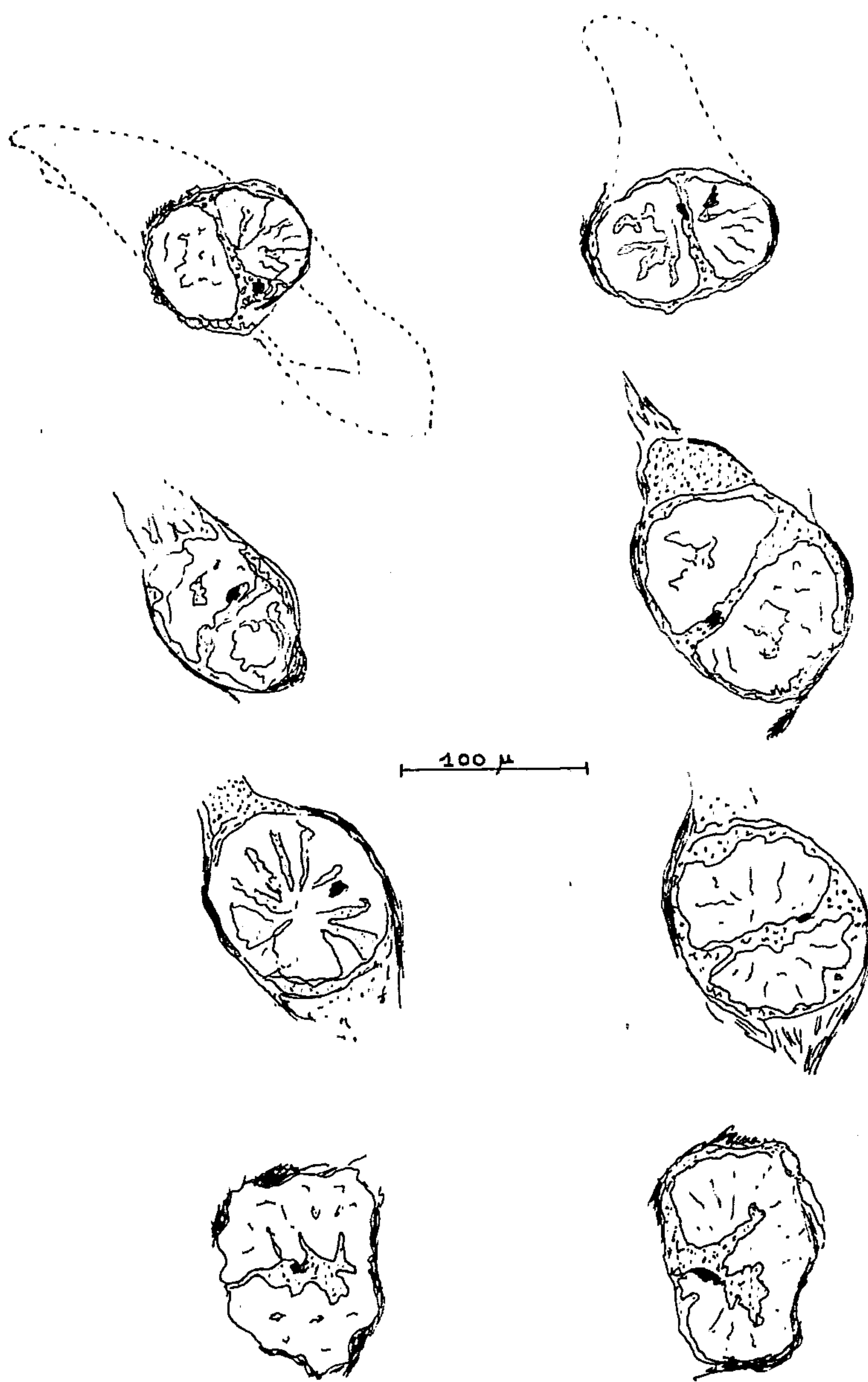


Fig. 1. — Quelques aspects des Chitinozoaires observés dans les lames minces. On constate la présence de cloisons et d'une granulation dont la signification n'est pas connue. En pointillé : une discontinuité nette fréquemment observée dans la granulométrie du sédiment au voisinage des organismes.

serait ainsi réduite au Gothlandien supérieur et à la partie tout à fait inférieure du Dévonien; un arrêt de la sédimentation relativement bref aurait précédé les venues ophiolitiques.

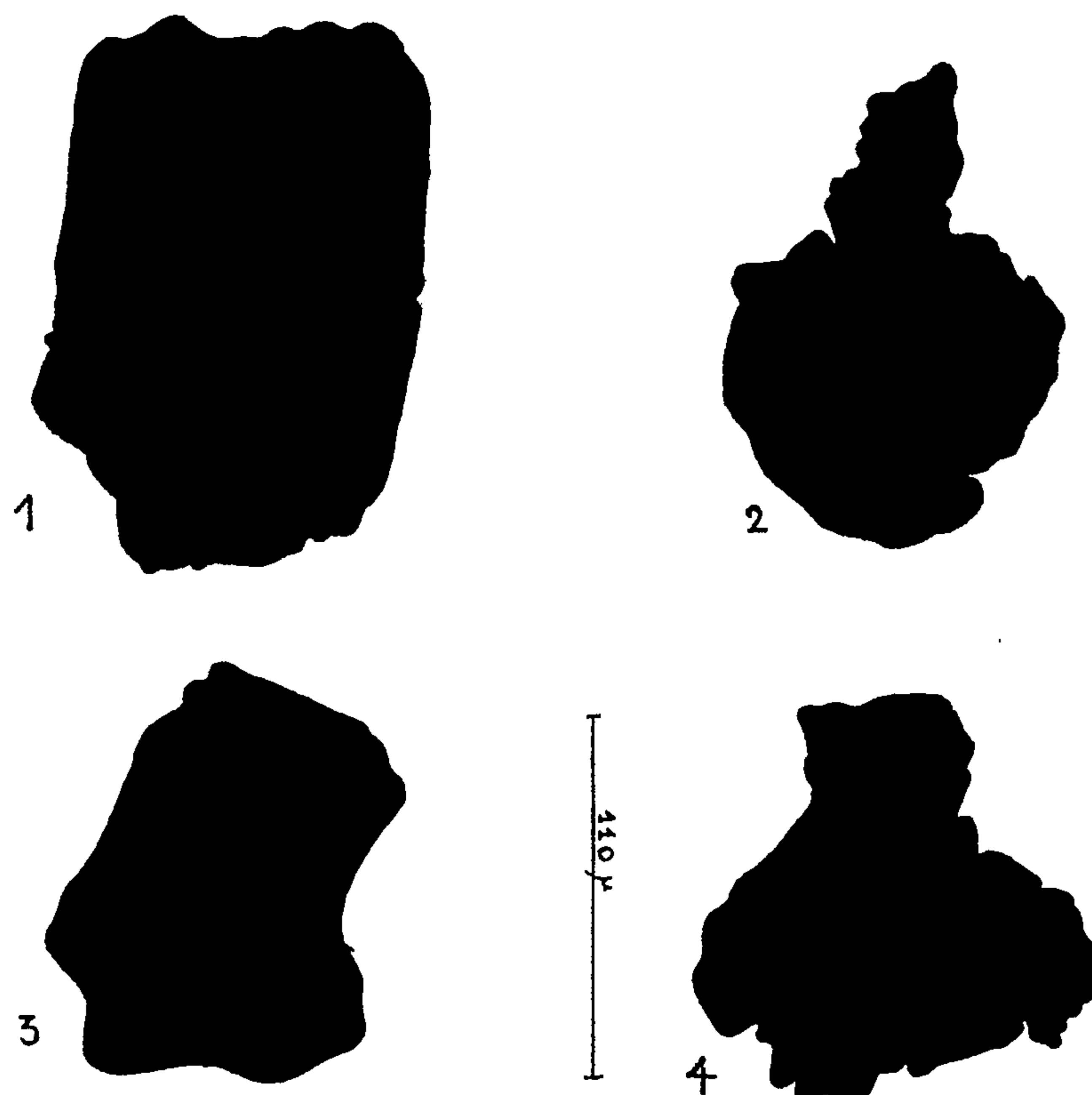


Fig. 2. — Silhouette opaque de quelques types de Chitinozoaires. 1, *Conochitina*; 2, *Desmochitina* (détermination incertaine); 3, *Cyathochitina*; 4, *Clathrochitina*.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) L'isolement de ces organismes a présenté quelques difficultés en raison de la grande fragilité du matériel organique très carbonisé. Les attaques ont cependant été menées à bonne fin par Mlle M. C. Gerber, technicienne au Laboratoire de Palynologie.

(2) J. Deunff, *Bull. Soc. Minér. Bretagne*, nouv. série, fasc. 2, 1958, p. 1-42.

(3) A. Einsenack, *Pal. Z.*, 19, 1937, p. 217-243; *Senk. Leth.*, 28, 1948, p. 105-117.

(4) J. Jung, *Mém. Serv. Carte géol. A. L.*, no 2, 1927, p. 222-224.

(5) Taugourdeau et de Jekhowsky, *Rev. Inst. Fr. Pétr.*, 15, no 9, 1960, p. 1201-1260.

(*Laboratoire de géologie de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

HYDROLOGIE. — *Composition isotopique et origine des eaux et gaz thermaux du Massif Central.* Note (*) de MM. **Jean-Charles Fontes**, **Louis Glangeaud**, **Roberto Gonfiantini** et **Ezio Tongiorgi**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des prélèvements d'eau des principales sources thermales du Massif Central ont été effectués pendant l'hiver 1961-1962 et le début de l'automne 1962. Le contenu en isotope 18 de l'oxygène de ces eaux a été analysé au moyen d'un spectromètre de masse à double collecteur de type Nier. Les échantillons ont été préparés par équilibration à 25°C avec du gaz carbonique (Epstein et Mayeda, 1953). Par ailleurs, on a recueilli le gaz carbonique des sources, constituant majeur des gaz thermaux, pour en déterminer la composition isotopique du carbone par analyse spectrométrique directe.

Les résultats sont exprimés en δ, c'est-à-dire en termes de différence en part pour mille de l'étalon Smow (Standard Mean Oceanic Water, Craig, 1961 *b*) pour l'oxygène des eaux, de l'étalon P. D. B. (calcaire d'une Belemnite du Crétacé de la Pedee formation) pour le carbone des gaz. L'erreur expérimentale se monte, dans les deux cas, à $\pm$ 0,2 unité de δ.

L'origine des eaux thermales. — Les eaux thermales ou minérales du Massif Central peuvent être d'origine magmatique, juvénile, météorique ou mixte.

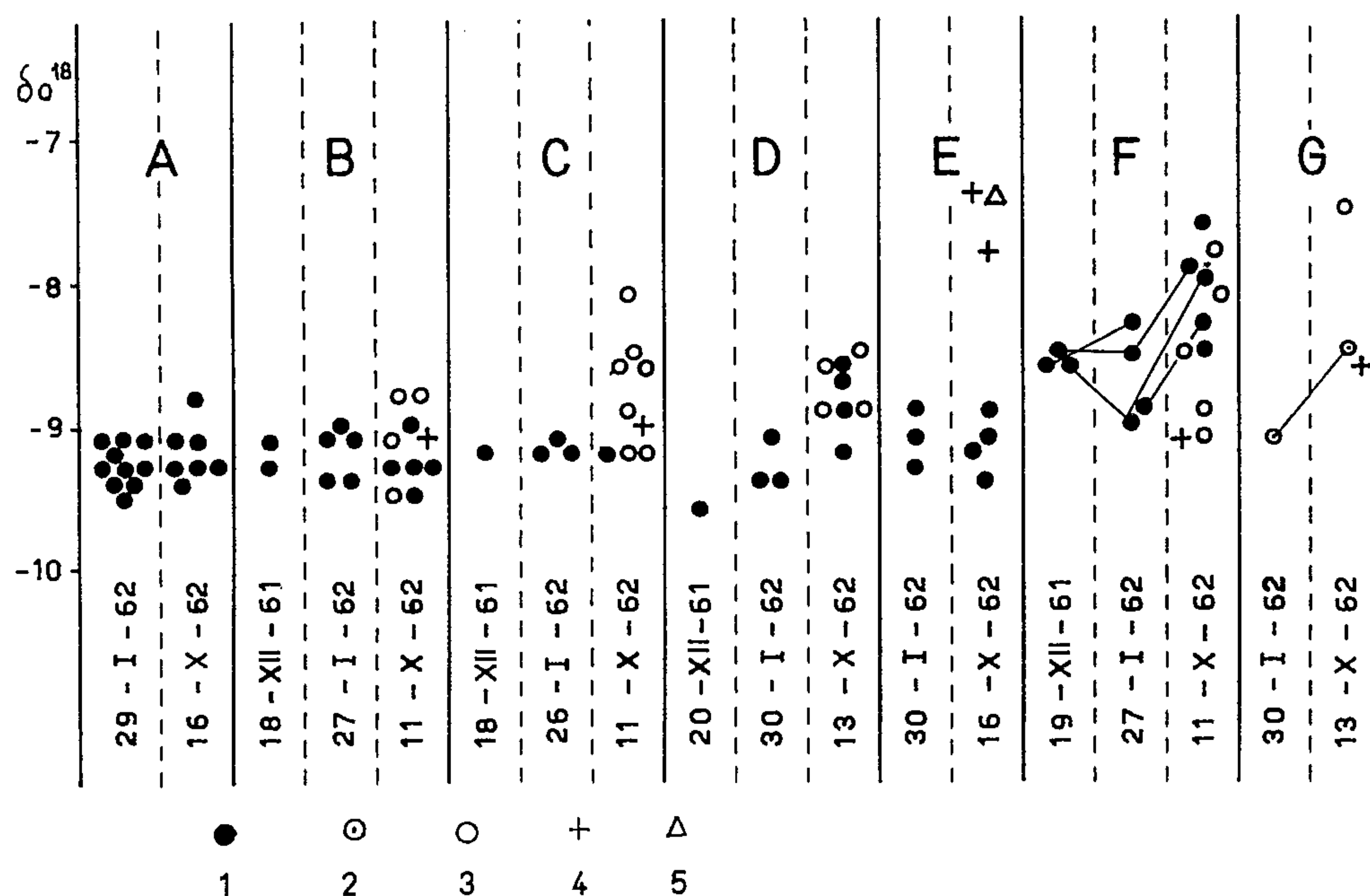
La composition isotopique des eaux d'origine magmatique certaine n'est pas connue actuellement. Toutes les analyses relatives à la composition isotopique de l'oxygène des minéraux des roches ignées ont fourni des $\delta\,^{18}O$ compris entre $+5$ et $+15$ ‰. Il est logique de penser que ces eaux étant portées dans les magmas à haute température, ne présentent pas de fractionnement isotopique par rapport aux autres composants du magma. Elles devraient donc avoir un $\delta\,^{18}O$ positif et très voisin de celui des roches ignées.

Le problème de la composition isotopique des eaux météoriques a été très étudié par divers auteurs (M. Craig, 1961; Boato et Togliatti, 1961; W. Dansgaard, 1961, etc.). Nous renvoyons à ces travaux, d'où il ressort que le contenu moyen en oxygène 18 des précipitations en climat tempéré est généralement compris entre les valeurs -5 et -12 pour $\delta\,^{18}O$, avec éventuellement des chiffres plus négatifs en haute montagne.

En tenant compte de ces résultats, on peut aisément constater, sur la figure ci-jointe, que les eaux thermales ou minérales du Massif Central ont une composition isotopique très différente de celle qu'on peut attribuer, théoriquement, à l'eau magmatique. Par ailleurs, cette composition est parfaitement compatible avec celle qu'on peut évaluer pour les eaux d'origine météorique dans cette région. Ceci est confirmé par l'analyse isotopique d'eaux superficielles des réseaux hydrographiques locaux (*fig.*)

(sources, ruisseaux, puits). On doit, d'autre part, relever que les échantillons d'eaux superficielles ont tous été recueillis au début de l'automne et peuvent avoir, de ce fait, un contenu en oxygène 18 supérieur à la valeur moyenne annuelle des eaux superficielles.

On peut donc conclure que les eaux du Massif Central sont liées à des thermosiphons alimentés par de l'eau météorique. Cette conclusion est conforme aux résultats de l'analyse isotopique des eaux thermales effectuées jusqu'à présent dans différents continents (Craig, Boato, White, 1956).



Composition isotopique de l'oxygène d'eaux thermales, minérales et superficielles du Massif Central.

1, eaux thermales; 2, eaux minérales; 3, sources superficielles; 4, ruisseaux; 5, puits. A, Vichy; B, Le Mont-Dore; C, La Bourboule; D, Royat; E, Châtel-Guyon; F, Saint-Nectaire; G, Volvic.

L'hypothèse d'un mélange d'eaux magmatiques à l'eau météorique n'est évidemment pas à exclure. Mais, de toute façon, l'eau d'origine profonde serait en quantité trop faible pour avoir une influence déterminante sur la composition isotopique de l'eau des sources thermales ou minérales.

Tous les bassins considérés, excepté celui de Saint-Nectaire, ne montrent pas de variations importantes dans la composition isotopique de l'oxygène des eaux thermales entre l'hiver et le début de l'automne. Les résultats restent groupés autour d'une valeur des $\delta\,^{18}O$ comprise entre — 8,5 et — 9,7. Les valeurs concernant la Bourboule, le Mont-Dore et Vichy en particulier, sont remarquablement uniformes. Les variations saisonnières de la composition isotopique de l'eau météorique ne se retrouvent

pas dans ces dernières sources. Les pluies d'été et celles d'hiver sont généralement affectées d'un $\delta^{18}O$ assez différent de la moyenne annuelle. Or, elles constituent une part notable du total des précipitations annuelles; il semble donc licite de conclure que le mécanisme de circulation des eaux météoriques dans les thermosiphons qui alimentent ces sources thermales nivèle leur composition isotopique et fait disparaître toutes les variations saisonnières.

En revanche, à Saint-Nectaire, on note des différences sensibles entre les échantillons d'hiver et ceux du début de l'automne, spécialement pour la source du Gros-Bouillon. On trouvera dans un travail antérieur de Ph. Glangeaud l'explication de ce phénomène qui est vérifiée par l'étude isotopique. Dans le cas de Volvic, étudié aussi par Ph. Glangeaud, il est probable que, malgré le peu de résultats expérimentaux dont nous disposons, on puisse lier les variations saisonnières de la composition isotopique de l'eau de la source à celles de l'eau météorique tombant sur la chaîne des Puys.

Le fait que les eaux météoriques ne se mêlent pas, peut être dû à la structure des réseaux aquifères et à la vitesse de circulation des eaux à l'intérieur de ceux-ci. Ainsi l'étude isotopique peut permettre de définir les relations existant entre les sources thermales et minérales et les eaux superficielles.

Le problème des gaz thermaux. — Le contenu en oxygène 18 du gaz carbonique des sources thermales ne reflète que la température de l'eau thermale en surface et la composition isotopique de cette dernière. Au contraire, la signification de la composition isotopique du carbone de ces gaz peut donner des indications sur leur origine.

Les valeurs de $\delta^{13}C$ obtenues pour tous les bassins sont groupées entre — 5 et — 7,5. Ces nombres se rangent entre ceux qu'on connaît pour le carbone d'origine organique, et ceux qu'indique le carbone du CO_2 résultant de la décomposition de calcaires marins. On pourrait donc invoquer un mélange, mais cette explication semble à rejeter dans le cas des sources prenant en général naissance dans le granite d'une région d'où le calcaire marin est absent.

L'hypothèse d'une origine magmatique totale ou partielle de ce gaz carbonique reste donc possible.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(*Laboratoire de Géologie nucléaire de Pise*
et *Laboratoire de Géologie dynamique de Paris, Sorbonne.*)

GLACIOLOGIE. — *Sur la caractérisation de la glace des inlandsis à partir de la teneur en deutérium.* Note (*) de M. **Claude Lorius** et Mme **Liliane Merlivat**, présentée par M. Jean Coulomb.

L'origine lointaine d'échantillons de glace côtière prélevés en Terre Adélie peut expliquer leur faible teneur en deutérium; ce paramètre pourrait être utilisé pour l'étude de l'écoulement des calottes glaciaires.

Au cours de l'été austral 1961-1962, on a étudié (1) la glace au voisinage de la côte en Terre Adélie.

1. *Prélèvements.* — Des échantillons de glace ont été collectés par carottages ou en descendant dans des crevasses en différents points non loin de la falaise de glace et sur le glacier de l'Astrolabe.

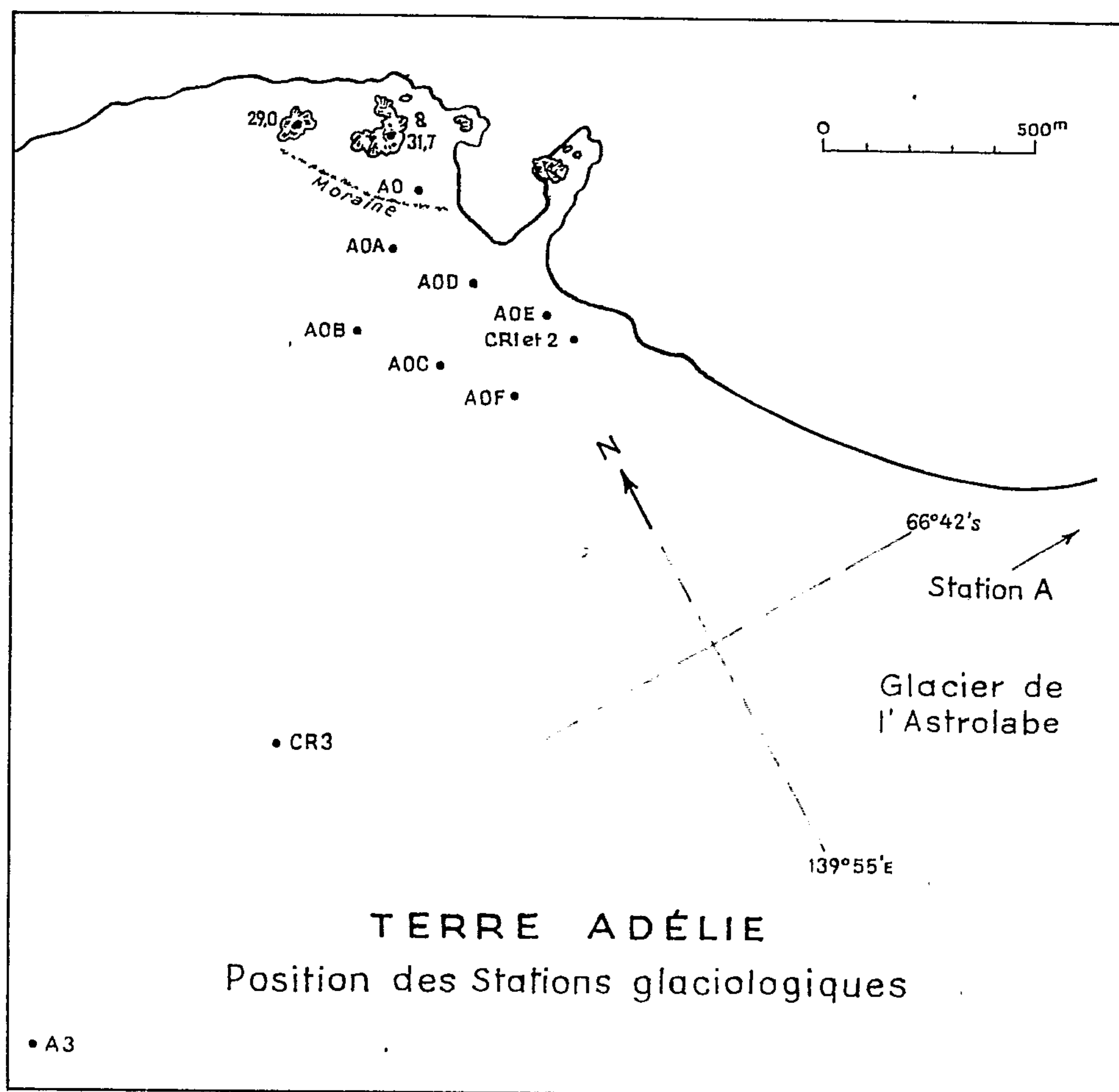
2. *Observations.* — Pour chaque échantillon, on a noté la grosseur moyenne des grains, le nombre et la forme des inclusions gazeuses; la teneur en deutérium a été mesurée ensuite sur la glace recueillie en flacons de polyéthylène.

3. *Teneur en deutérium.* — L'analyse isotopique a été faite par spectrométrie de masse suivant la technique (2) habituelle du Service des Isotopes Stables de Saclay (3). Le rapport des concentrations (D)/(H) exprimé en parties par million est donné avec une précision de ± 0,4. Le tableau donne les résultats obtenus pour les stations localisées sur la figure.

Station.	Échantillons (nombre).	Profondeur (m).	(D)/(H) moyen (10^{-6}).	Écart maximal (10^{-6}).	Remarques.
A	6	0 à 15	138,2	1	Névé et glace
AO	3	0 à 1,3	136,5	3	» »
AOA	4	0 à 1,3	105,5	2	Glace
AOB	4	0 à 1,4	136,9	0,3	»
AOC	4	0 à 1,3	137,7	2,4	»
AOD	3	0 à 1,3	121,7	0,6	»
AOE	4	0 à 1,2	137,3	2,6	»
AOF	6	0 à 1,3	139,5	5,8	»
CR 1	6	0 à 13	137,7	3,6	»
CR 2	5	0 à 5,5	136,7	1,7	»
CR 3	14	0 à 7	137,8	1,4	Névé et glace
A 3	64	0 à 4	137	7,8	Névé

4. *Essai d'interprétation.* — Différents travaux ont montré qu'il existe une relation entre les conditions de formation des précipitations (température notamment) et la teneur en deutérium ou en oxygène 18 [(4) à (7)]; de plus, il semble possible de relier la concentration moyenne des couches de neige accumulées à la température moyenne annuelle mesurée à la même station [(7), (8)] ou à la même altitude (9).

Pour les précipitations accumulées dans le secteur étudié, la concentration en deutérium peut être déterminée à partir des valeurs obtenues sur les échantillons de *névé* des stations A, AO, CR 3, et surtout A 3; pour celle-ci, on possède en effet un profil continu de 0 à 4 m des concentrations en deutérium. Ces résultats conduisent à adopter une teneur moyenne un peu inférieure à 140 (*cf.* tableau); les valeurs trouvées pour la plupart de nos stations sont voisines de ce nombre.



TERRE ADÉLIE

Position des Stations glaciologiques

Pourtant il existe deux stations pour lesquelles les résultats sont très différents : AOA (105,5) et AOD (121,7). La glace examinée en ces points se serait formée ([5]) à des températures voisines de — 35°C (AOA) et — 23°C (AOD), alors que la glace des autres stations aurait une température de formation d'environ — 10°C.

L'homogénéité des résultats et notamment la faible dispersion obtenue en chaque station nous permet de penser que ces valeurs ne sont pas attribuables à des chutes de neige isolées ayant eu lieu dans la région côtière dans des conditions de température très différentes, mais sont

caractéristiques de conditions climatiques moyennes. Une vitesse d'écoulement nulle en même temps qu'une variation locale considérable du climat (plus de 20°C) sont peu probables. Il semble donc que la glace examinée en AOA et AOD provienne de l'intérieur du continent où règnent des températures plus froides. A partir de résultats récents non encore publiés et de travaux antérieurs ([8]), il est possible de faire correspondre aux teneurs en deutérium obtenues en ces deux stations des températures moyennes annuelles de — 47 et — 34°C. Ces températures correspondent à des distances à la côte respectives de 750 et 300 km.

5. *Conclusion.* — Les observations effectuées sur le terrain ne nous ont pas permis de déterminer même qualitativement l'*origine* de la glace examinée; il semble que les études menées en laboratoire sur la radioactivité, la pression et la composition des bulles d'air emprisonnées, ne permettent pas non plus de répondre de façon simple à cette question fondamentale ([10]). D'autres observations seront entreprises dans cette zone de Terre Adélie; les balises placées aux points de prélèvements ont été soigneusement repérées ([11]) et permettront de connaître les vitesses et directions d'écoulement.

Il semble probable en tout cas que le deutérium ou l'oxygène 18 puissent être utilisés pour la détermination de l'origine et conséquemment de l'ancienneté de la glace côtière dans les régions polaires; c'est la seule méthode qui nous ait permis de différencier très nettement la glace sur quelques centaines de mètres; elle pourrait être applicable aux études de l'origine de l'alimentation des « ice-shelf » (celui de Ross en particulier) et de l'écoulement des calottes glaciaires.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

([1]) Un groupe constitué par MM. Lorius, Millecamps, Renard, Ricou; programme approuvé par le Comité National Français des Recherches Antarctiques et réalisé dans le cadre des Expéditions Polaires Françaises.

([2]) G. Nief et R. Botter, *Joint Conference on Mass Spectrometry*, London, September 1958.

([3]) Service dirigé par M. Roth.

([4]) R. P. Sharp, S. Epstein et I. Vidziunas, *J. Geophys. Res.*, 65, n° 12, 1960.

([5]) E. Picciotto, X. de Maere et I. Friedman, *Nature*, 187, 1960, p. 857-859.

([6]) R. Botter, C. Lorius et G. Nief, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 273.

([7]) W. Dansgaard, *Meddelelser om Grønland*, 165, n° 2, 1961.

([8]) C. Lorius, *Ann. Géophys.*, 17, 1961, p. 378-387.

([9]) E. Tongiorgi, Communication personnelle, 1962.

([10]) A. Renaud, Communication personnelle, 1962.

([11]) Ces mesures ont été effectuées par R. Millecamps.

RADIOACTIVITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Étude de la charge des petits ions radioactifs et de leur fixation sur les aérosols atmosphériques.* Note (*) de M. **André Renoux**, présentée par M. Francis Perrin.

Après avoir constaté au cours de la désintégration du radon dans l'air qu'il apparaît un certain nombre d'atomes de recul électriquement neutres en plus des atomes chargés positivement, on détermine la durée de fixation de ces derniers sur les aérosols naturels, et on évalue le temps de contact de ces aérosols et du radon dans l'air atmosphérique.

Au cours de précédents travaux [(1), (2)] on a admis, en première approximation, que tous les atomes RaA provenant de la désintégration du radon dans l'atmosphère sont chargés positivement. Il est facile de montrer qu'il n'existe pas d'atomes chargés négativement en utilisant la méthode déjà décrite pour l'étude des petits ions positifs (1) en inversant les tensions du capteur d'ions. Afin de mettre en évidence la présence éventuelle d'atomes RaA électriquement neutres, nous reprenons les expériences de Briggs (3). Un récipient est constitué par deux plaques carrées en laiton de 36 cm de côté distantes de 2 cm, séparées par une plaque de « plexiglas » de 2 cm d'épaisseur évidée en son centre suivant un cercle de 32 cm de diamètre. La partie centrale de chaque plaque (disque en laiton de 10 cm de diamètre) est amovible. On fait d'abord le vide dans le récipient, puis on introduit l'air chargé en radon provenant d'un minerai d'uranium et préalablement filtré de façon à éliminer le dépôt actif. Une tension de 1 500 V est appliquée entre les plaques de l'appareil, et l'air reste 3 mn à l'intérieur. A la fin de l'exposition, l'air chargé en radon est expulsé et remplacé par l'air du laboratoire. Les disques centraux sont enlevés et étudiés en α sur des photomultiplicateurs (1) pendant 10 mn. Soient C (coups en 10 mn) l'activité α de la cathode et a celle de l'anode ainsi mesurées. Les atomes neutres éventuellement présents diffusent également vers l'anode et vers la cathode.

Le pourcentage des petits ions radioactifs positifs est donc

$$P = \frac{c-a}{c+a} \times 100.$$

L'exposition de 3 mn est suffisamment courte pour qu'on puisse négliger le recul du RaB formé sur les disques pendant ce temps. Nous trouvons ainsi une valeur moyenne de P = 81,5 %, dans des conditions normales de température et de pression, en bon accord avec celle déjà indiquée par Briggs (3). On ne constate pas de variation notable de P pour des pressions réduites (jusqu'à 4 cm de mercure) à l'intérieur de l'appareil.

2. Nous avons précédemment montré (4) que les petits ions radioactifs de l'air sont en majorité constitués par des atomes RaA chargés positivement, restant libres pendant un certain temps θ (durée de fixation)

avant d'être captés par les aérosols naturels. Pendant cette période, une partie de ces atomes RaA se désintègre en RaB. L'étude de la décroissance de l'activité α des petits ions radioactifs arrêtés par un capteur (tube de Zeleny par exemple) permet d'évaluer θ. Pour effectuer cette opération, étant donnée la faible période du RaA, il faut, d'une part faire des prélèvements de courte durée (3 mn maximum), d'autre part, commencer l'étude de la décroissance immédiatement après (au plus tard 1 mn) l'arrêt du prélèvement.

Dans ce but, nous avons utilisé un capteur d'ions pouvant être transformé en chambre d'ionisation dès la captation terminée. L'appareil est un cylindre métallique de 32 cm de long et 10 cm de diamètre. Suivant son axe, se trouve une électrode isolée de 30 cm de long et 4 mm de diamètre reliée à un électromètre de Lindeman. Dans un premier stade, l'appareil fonctionne en capteur à petits ions [mobilités supérieures à 0,2 cm/s/V/cm ([1])] : l'électrode axiale est au sol, la paroi extérieure est portée à + 630 V, et une circulation d'air est établie à l'intérieur. A la fin du prélèvement, on isole l'électrode axiale et, le capteur d'ions fonctionnant en chambre d'ionisation, on étudie la décroissance de l'activité α des petits ions captés et l'on en déduit θ. Les prélèvements effectués à Fontenay-aux-Roses à 15 m au-dessus du sol, indiquent des valeurs de θ comprises entre 30 et 50 s, en bon accord avec celles trouvées par d'autres auteurs pour les petits ions ordinaires ([5]) et radioactifs ([6]).

3. Il est maintenant établi [([7]), ([8])] qu'en général, au voisinage du sol le radon n'est pas en équilibre radioactif avec l'ensemble de ses descendants fixés sur les aérosols naturels, la durée de contact entre ceux-ci n'étant pas suffisante. L'étude de la décroissance de l'activité α des gros ions atmosphériques fixés sur un capteur peut nous permettre d'évaluer ce temps de contact τ. Mais, comme pour les petits ions, il faut, afin de pouvoir suivre l'action du RaA qui est déterminante, effectuer des prélèvements de courte durée, et commencer très rapidement l'étude de la décroissance. Des courbes théoriques sont établies pour différentes valeurs de τ, en se basant sur deux hypothèses :

a. le radon est en équilibre avec le RaA (ce qui est vraisemblable, la période du RaA étant très petite par rapport à celle du radon);

b. Rn, RaA, RaB et RaC sont, dans l'air atmosphérique, en proportions correspondant aux quantités accumulées pendant la diffusion du radon dans l'air ([9]), hypothèse que nous nous proposons de vérifier ultérieurement.

L'appareillage utilisé, identique à celui que nous avons décrit plus haut, fonctionne en capteur à gros ions [mobilités supérieures ou égales à 10^{-3} cm/s/V/cm ([1])].

Une série de 20 prélèvements échelonnés sur une période d'un mois et réalisés à 15 m au-dessus du sol, conduit à des valeurs de τ comprises entre 10 et 20 mn suivant les conditions météorologiques. Une seconde

série d'expériences effectuées pendant une semaine seulement au niveau du sol aboutit, dans les mêmes conditions, à des temps de contact de 10 à 16 mn, c'est-à-dire du même ordre de grandeur. En prenant $\tau = 16$ mn, on trouve, à partir de la teneur moyenne de l'air en dépôt actif établie au cours d'un précédent travail (1) une concentration moyenne en radon de l'ordre de $1{,}6.10^{-13}$ C/l, en bon accord avec d'autres mesures [(6), (9)].

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) A. Renoux, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1961.
(2) J. Bricard, J. Pradel et A. Renoux, *Geofisica pura et applicata* (Milan), 50, fasc. III, 1961, p. 235-242.
(3) G. H. Briggs, *Phil. Mag.*, 41, 1921, p. 357.
(4) J. Bricard, J. Pradel et A. Renoux, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1476.
(5) J. A. Chalmers, *Atmospheric Electricity*, o. u. p., 1949.
(6) A. C. Chamberlain et E. D. Dyson, *Brit. J. Rad.*, 29, 1956, p. 317.
(7) J. Servant, Rapport intérieur C. E. A., 1961.
(8) S. G. Malakhov et A. V. Kovda, *Izvestijia Akademii Nauk S. S. S. R.*, Seria Geofiziceskaja, n° 5, 1961, p. 789-792.
(9) Mme Joliot-Curie, *Les radioéléments naturels*, Hermann, Paris, p. 20.
(10) J. H. Harley, *Thèse*, Rensselaer Polytechnic Institute, juin 1952.

IONOSPHÈRE. — *Perturbations produites, par les explosions thermonucléaires en haute altitude (plus particulièrement celle du 9 juillet 1962), dans la durée de trajet et l'amplitude des ondes myriamétriques.* Note (*) de MM. **Bernard Decaux, André Francés, André Gabry** et **Michel Reyssat**, présentée par M. André Danjon.

Les ondes émises par quatre émetteurs de fréquences étalons anglais et américains reçues dans la région parisienne ont subi, lors de l'explosion nucléaire du 9 juillet 1962, une brusque variation de phase et d'amplitude, qui est analysée en fonction des diverses circonstances géographiques. Les explosions des mois d'octobre et novembre ont perturbé les ondes venues d'Hawaï.

L'enregistrement continu de la phase de certaines émissions à ondes myriamétriques, effectué depuis plusieurs années, a déjà fourni un moyen précieux d'investigation des ondes utilisées pour la comparaison internationale des étalons atomiques de fréquence ainsi que pour la radionavigation ([1]). A Bagneux est enregistrée la phase des émissions provenant de Cutler NAA (14,7 kHz) sur la côte Est des États-Unis, Rugby GBR (16 kHz) en Grande-Bretagne, Panama NBA (18 kHz), et Jim Creek NLK (18,6 kHz) sur la côte Ouest des États-Unis. A Issy-les-Moulineaux est également assuré un enregistrement de la phase et de l'amplitude des ondes de Panama.

L'explosion thermonucléaire en haute altitude qui a eu lieu le 9 juillet 1962 à 9 h T. U. au-dessus de l'île Johnston a provoqué une variation d'amplitude et de phase très importante dont nous rendons compte brièvement ci-dessous. Pour les émissions autres que celle de Rugby, les ondes se propagent uniquement par l'ionosphère; leur phase a subi, le 9 juillet, une avance correspondant à un abaissement de la région D, où se réfléchissent les ondes, et à une diminution de la durée de trajet d'environ 10 μs pour NAA (émetteur à 9 600 km de l'explosion) et pour NLK (à 5 600 km), 35 μs pour NBA (à 9 700 km de l'explosion. C'est en somme une accentuation de l'effet de jour atteignant, très approximativement, pour chacun des trajets le tiers de la variation diurne normale à cette époque. La durée de trajet a été abaissée, pour NAA et NBA, de 12 à 15 μs au-dessous de sa valeur minimale habituelle. L'heure de la perturbation correspondait pour NAA à une propagation entièrement de jour, et pour NBA à une propagation de nuit sur les 2/5 du trajet du côté de Panama. Pour NLK, bien que la distance de Paris soit voisine de celle de NBA, le trajet comprend au mois de juillet une partie éclairée en permanence au-delà du cercle polaire, et de ce fait la variation diurne est, à cette époque, compliquée et relativement faible.

En ce qui concerne l'effet produit sur les ondes émises par Rugby GBR (à 12 200 km de l'explosion), son sens a été inverse de celui que nous venons d'examiner. Il représente un retard de phase correspondant à une

augmentation de la durée de trajet d'environ 18 μs, c'est-à-dire près de deux fois la variation diurne observée habituellement. Il faut remarquer que l'onde de Rugby reçue dans la région parisienne est toujours une combinaison de l'onde directe, de phase et d'amplitude fixes, avec l'onde ionosphérique, de phase et d'amplitude variables; c'est ainsi que la variation diurne due à la seule onde ionosphérique serait de 35 μs, alors que la valeur observée n'atteint généralement que 10 μs. Ces remarques permettent d'expliquer l'anomalie apparente de l'effet produit le 9 juillet.

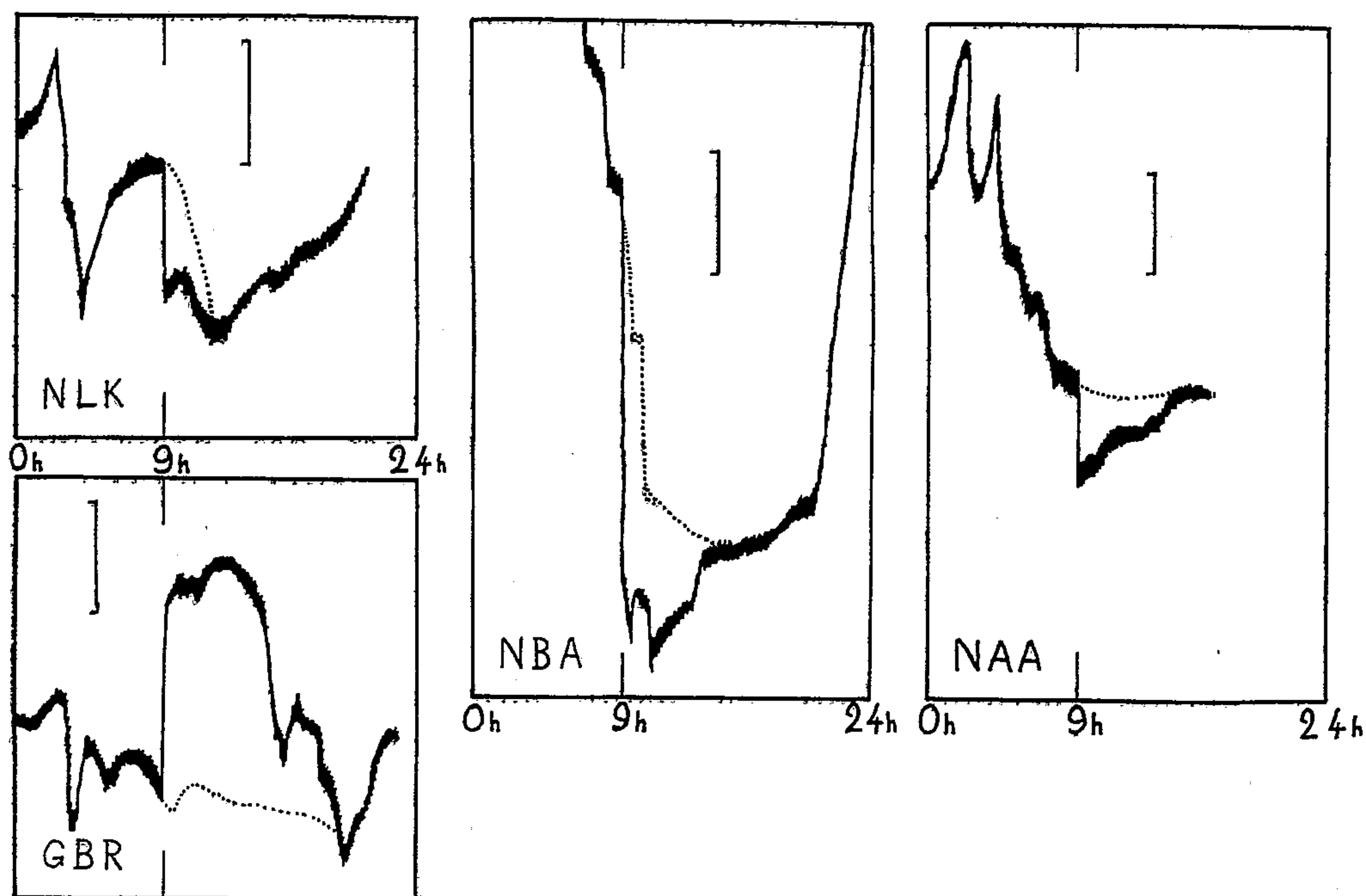


Fig. 1. — Courbes de phase enregistrées à Bagneux le 9 juillet 1962 (jour de l'explosion). Heures en temps universel (T. U.).
L'échelle verticale portée sur chaque graphique représente 10 μs. Les lignes pointillées indiquent, d'après les jours précédent et suivant, la forme probable qu'auraient eu les courbes en l'absence d'explosion.

Si la vitesse des enregistrements effectués à Bagneux était trop faible pour qu'il soit possible de préciser le temps qui s'est écoulé entre l'explosion et le début de la perturbation observée sur chacun des trajets, en revanche celle de l'enregistrement de Panama à Issy-les-Moulineaux était suffisante pour constater que ce temps a dû être compris entre 2 et 3 m. La perturbation s'est atténuée graduellement et la propagation a repris son état normal au bout d'environ 3 h pour NLK, 6 h pour NAA et NBA, et une dizaine d'heures pour GBR; c'est-à-dire au bout d'un temps grossièrement proportionnel à la distance entre le lieu de l'explosion et chacun des émetteurs. Les circonstances particulières de chaque trajet, signalées plus haut, peuvent apporter une explication à ces différences. Il y a lieu de souligner que la courbe de phase de GBR a présenté, 4 h après l'explo-

sion, un violent crochet tout à fait identique à celui qui se produit normalement au lever du Soleil (lors de la disparition de l'onde ionosphérique).

L'enregistrement de l'amplitude des ondes reçues de Panama à Issy-les-Moulineaux a montré une augmentation brusque de cette amplitude au moment de l'explosion, simultanément avec l'avance de phase. L'ampli-

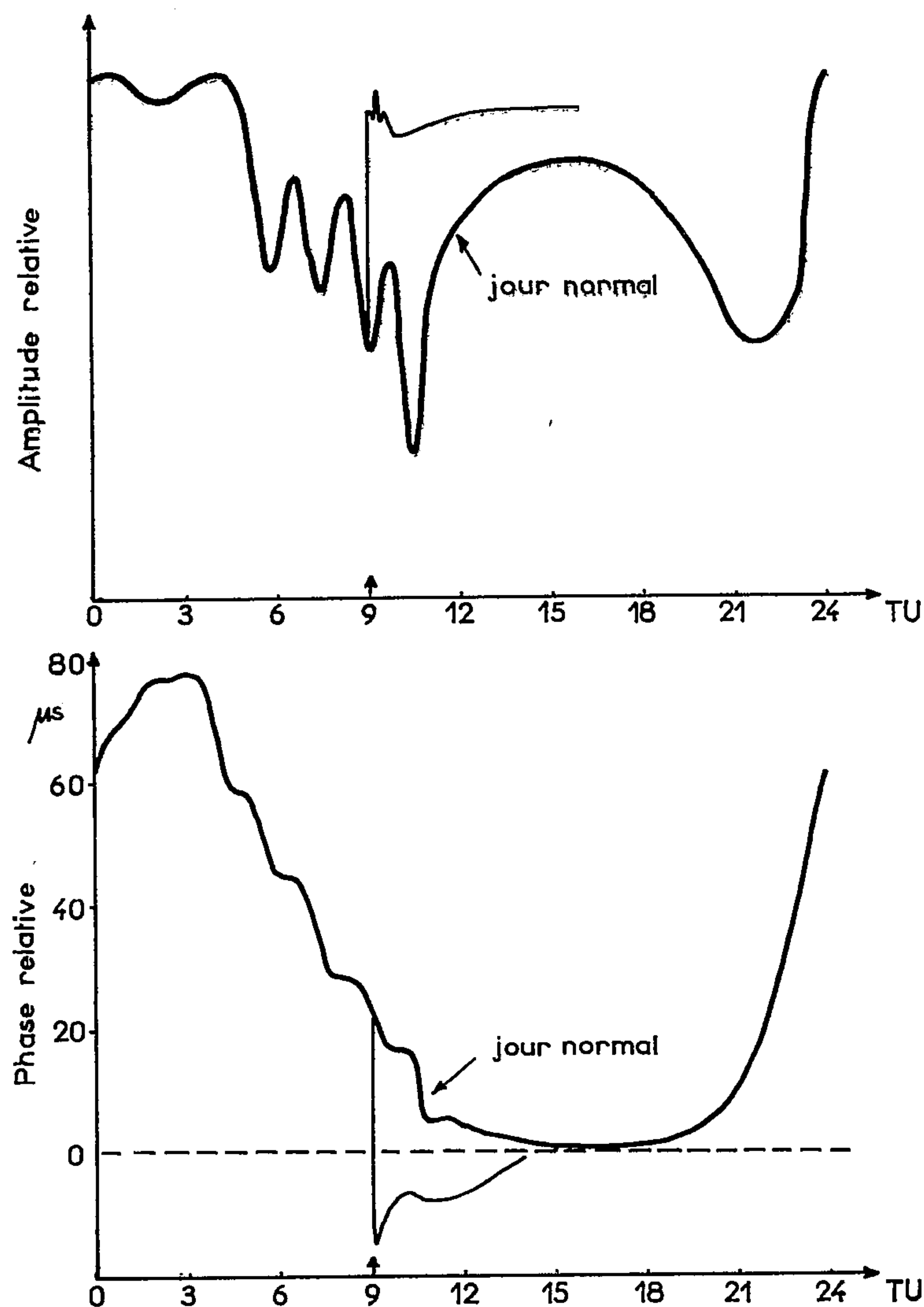


Fig. 2. — Courbes de phase et d'amplitude de NBA enregistrées à Issy-les-Moulineaux le 9 juillet 1962 (jour de l'explosion) en comparaison avec celles du 8 juillet (jour normal).

tude est restée peu inférieure au niveau de sa valeur de nuit pendant au moins 6 h.

L'interprétation de ces diverses observations conduit à penser que la densité électronique de l'ionosphère a été renforcée dans les basses couches, abaissant ainsi la hauteur équivalente de réflexion et diminuant la longueur et la durée du trajet de propagation. Cependant, seule une confrontation

des effets à échelle mondiale permettra de résoudre les nombreux mécanismes par lesquels la phase des signaux reçus est affectée par l'explosion nucléaire (²).

Au cours de l'été un enregistrement de la phase des ondes reçues de Hawaï NPM (19,8 kHz) a été ajouté aux enregistrements déjà effectués à Bagneux. La distance de l'émetteur à l'île Johnston est seulement d'environ 1330 km. Les explosions des 20 et 26 octobre et 1er novembre, produites en dessous de la région D, ont provoqué une avance de la phase des ondes de Hawaï atteignant jusqu'à 20 μs et rapidement résorbée. Les autres émissions, plus éloignées, ne semblent pas avoir été perturbées.

(*) Séance du 2 janvier 1963.
(¹) B. DECAUX et A. GABRY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2187.
(²) R. GENDRIN et R. STEFANT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2273.

(*Centre National d'Études des Télécommunications, Département Fréquences, Bagneux; Département Communications et Détection spatiales, Issy-les-Moulineaux.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Développement et caractères histologiques de fragments de feuilles de Chou vert* (Brassica oleracea *L. var.* acephala *D. C.*) *cultivés* in vitro. Note (*) de M[lle] **Maria Toponi**, présentée par M. Roger Gautheret.

Des fragments de feuilles de Chou vert sont capables de proliférer *in vitro* en présence de différentes substances stimulantes. La prolifération intéresse les nervures et les cellules du bord de l'explantat.

La culture des tissus de feuilles de Chou a été tentée pour la première fois par de Ropp (1), mais ce chercheur n'a obtenu qu'une prolifération très discrète ainsi que la néoformation de bourgeons et de racines.

En nous inspirant de sa méthode nous avons prélevé aseptiquement, à l'aide d'un emporte-pièces, des rondelles de feuilles de Chou, parfaitement saines, et nous les avons déposées à la surface du milieu de culture, sans stérilisation préalable.

Celui-ci contenait 5 % de glucose, les sels minéraux de la solution d'Heller ainsi que diverses substances excito-formatrices : acide indoleacétique, acide 2.4-dichlorophénoxyacétique (2.4-D), cinétine ou lait de Coco, et il était solidifié par de la gélose. Les cultures ont été conservées pendant quatre semaines à 26°C dans un local éclairé 12 h par jour (l'intensité lumineuse qu'elles recevaient était de l'ordre de 500 lx).

Après un mois nous avons constaté que les explantats avaient proliféré plus ou moins intensément. Le tableau, ci-contre (tableau I-A, B, C)

A		acide 2,4-dichlorophénoxyacétique			
		0	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}
cinétine	0	+	+	+ +	+
	10^{-6}	+	+	+ +	+
	10^{-5}	+ + +	+ +	+	0

B		acide indole-acétique		
		0	10^{-6}	10^{-5}
cinétine	0	+	+ +	+ + + +
	10^{-6}	+	+ + +	+ + + +
	10^{-5}	+ + +	+ + + +	+ + +

C		acide 2,4-dichlorophénoxyacétique		
		0	10^{-6}	10^{-5}
lait de Coco	0	+	+ +	+
	18%	+	+ + +	+

Tableau I (A-B-C).

Influence de substances stimulantes sur la prolifération de fragments de feuilles de Chou vert. (Le nombre de croix indique l'intensité de la prolifération.)

résume les résultats de cette expérience. On constate que la cinétine et l'acide indole-acétique employés seuls ou en mélange sont particuliè-

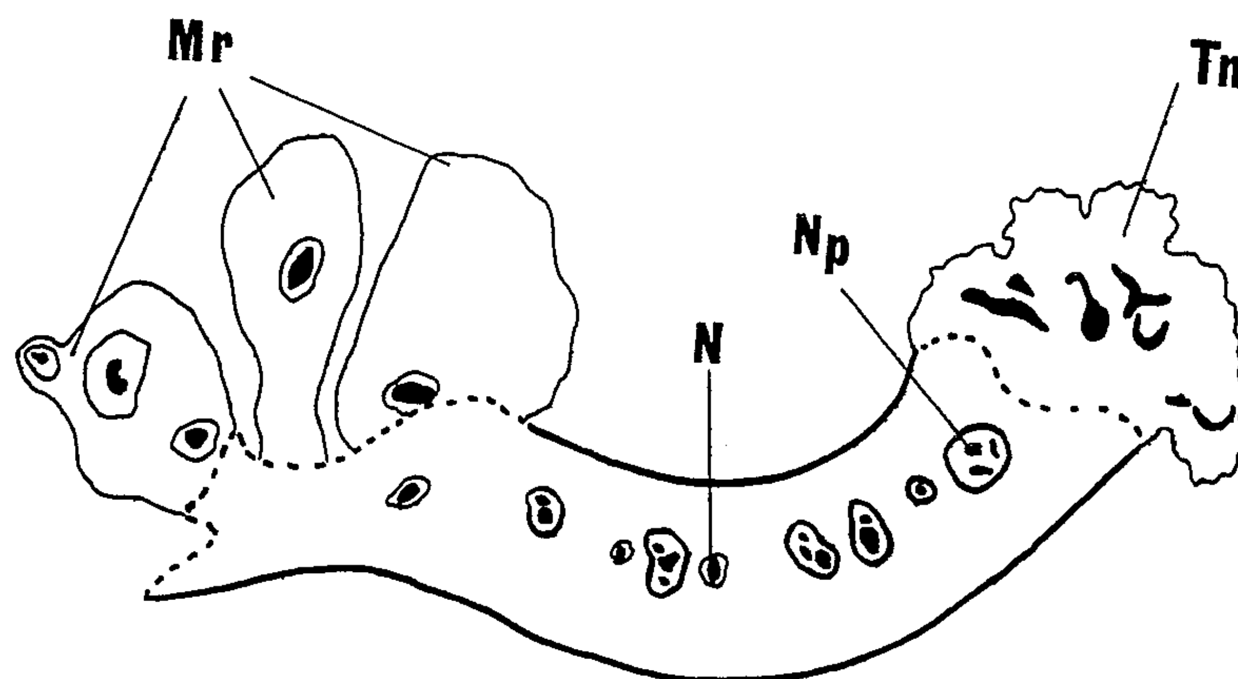


Fig. 1. — Schéma représentant une coupe pratiquée dans un explantat ayant été cultivé pendant un mois dans un milieu renfermant du 2.4-D (10^{-6}) et de la cinétine (10^{-5}). N, nervure; M_r, méristèmes radiculaires aberrants; N_p, nervures dont le phloème a proliféré; T_n, tissu néoformé issu d'une nervure du bord de l'explantat dont le phloème a proliféré.

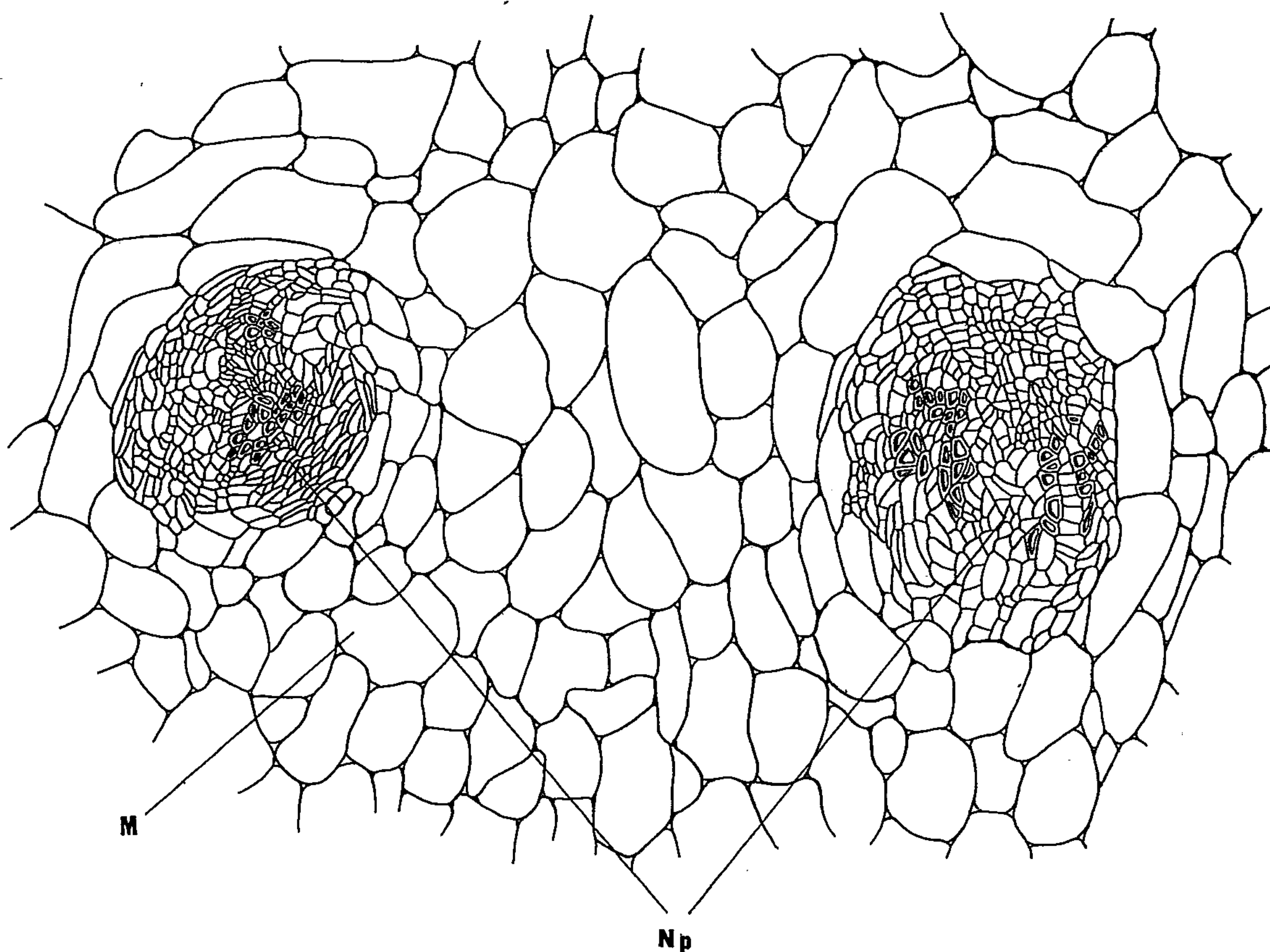


Fig. 2. — Détail d'une coupe transversale pratiquée dans un explantat ayant été cultivé pendant un mois dans un milieu renfermant du 2.4-D (10^{-6}) et de la cinétine (10^{-5}). N_p, nervure dont le phloème a proliféré; M, mésophylle.

rement efficaces. L'acide indole-acétique à la dose de 10^{-5} induit la formation de racines, mais l'addition de cinétine supprime cette action rhizogène, fait qui a déjà été signalé par Skoog et Miller [2].

L'étude histologique des colonies tissulaires nous a révélé que les cultures témoins ne présentaient qu'une transformation hyperhydrique des cellules de la région située au contact du milieu.

En présence de 2.4-D le phloème des nervures situées sur le bord de l'explantat produit des méristèmes radiculaires aberrants. La cinétine provoque la croissance des cellules internes et une prolifération assez intense des cellules périphériques qui donnent une sorte de parenchyme.

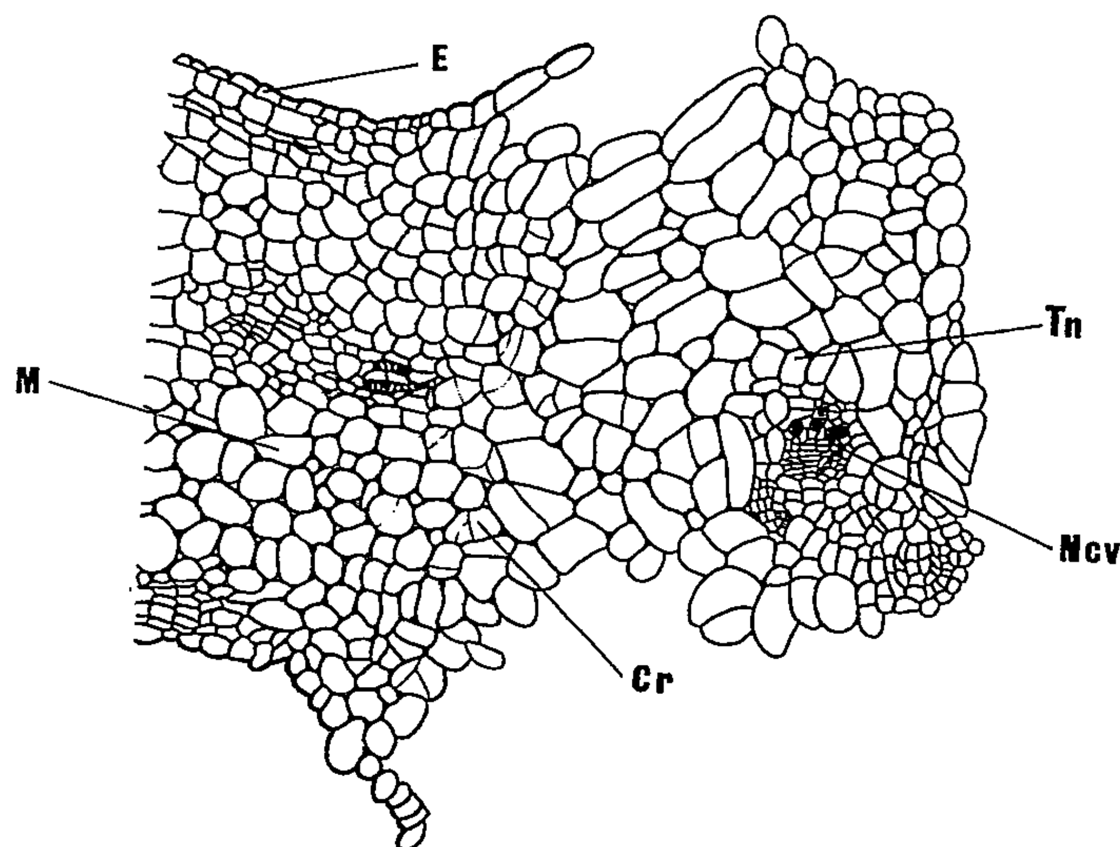


Fig. 3. — Coupe pratiquée dans un explantat ayant été cultivé pendant un mois dans un milieu renfermant de l'acide indole-acétique (10^{-5}) et de la cinétine (10^{-6}).
E, épiderme; C, cellules qui se recloisonnent; T_n, tissu néoformé renfermant des nodules cribro-vasculaires (N_{cv}); M, mésophylle.

Avec l'acide indole-acétique les cellules du bord de l'explantat se recloisonnent et peuvent donner un cambium diffus; à forte dose cette auxine provoque en outre la prolifération du phloème des nervures.

Le 2.4-D en mélange avec la cinétine ou avec le lait de Coco induit la néoformation de méristèmes radiculaires aberrants à partir des nervures (*fig.* 1) ainsi qu'une prolifération du phloème et ces processus affectent toutes les nervures de l'explantat au lieu d'intéresser seulement celles qui sont proches du milieu (*fig.* 2), comme c'est le cas lorsqu'on emploie seulement du 2.4-D.

Le mélange d'acide indole-acétique et de cinétine provoque en outre la croissance et le recloisonnement des cellules du bord de l'explantat. A l'intérieur du tissu néoformé on voit en outre de petits nodules cribro-vasculaires (*fig.* 3).

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) R. S. De Ropp, *Ann. Bot.*, 11, 1947, p. 439-447.

(2) F. Skoog et C. O. Miller, *Symp. Soc. Exper. Biol.*, 11, 1957, p. 118-131.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mouvements libériens du phosphore liés à l'apport de cinétine.* Note (*) de M. **Michel Penot**, présentée par M. Raoul Combes.

L'apport de cinétine à une feuille, simultanément à une alimentation phosphorée, diminue le transport consécutif de ^{32}P à partir de cette feuille. En plus de cet effet de rétention exercé localement, la cinétine apportée à une feuille adulte peut induire à distance un déplacement libérien de ^{32}P vers cette feuille adulte, qui normalement ne constitue pas un rôle attractif.

Au cours de ces dernières années, maintes substances se sont révélées comme agents préventifs de la sénescence foliaire, parmi lesquelles : la cinétine (Richmond) ([11]), les acides gibbérelliques (Brian) ([2]), le benzimidazole (Person) ([10]) et les auxines au sens large (Osborne) ([5]). Ainsi ce dernier auteur a montré que le 2.4-D (acide dichlorophénoxyacétique) et le 2.4.5-T (acide trichlorophénoxyacétique) retardent le vieillissement de feuilles isolées de *Prunus* de 10 à 20 jours par rapport aux témoins. Ce retard au vieillissement s'interprète comme étant le résultat d'une stimulation des synthèses protéiques et de RNA ([7]). Mais, en même temps que ce pouvoir antivieillissement, on note une puissance attractive qui s'exerce au niveau des régions traitées, tant par la cinétine que par les auxines, comme le démontrent respectivement les travaux de Mothes [([3]), ([4])] et d'Osborne ([6]). Mothes a mis en évidence les mouvements d'acides aminés qui se font vers une moitié de limbe cinétinisée. De même, les expériences d'Osborne révèlent que le traitement au 2.4-D conduit au même résultat, en transformant la zone traitée en pôle attractif vis-à-vis des métabolites.

En fait, il s'agit dans tous les cas d'action mobilisatrice à courte distance puisque les mouvements se situent à l'intérieur du limbe. Il était donc intéressant d'étudier, dans le cas particulier du phosphore, l'action de la cinétine en relation avec des déplacements à grande distance.

1. Matériel et méthode. — Les expériences ont été réalisées sur rameaux de *Tradescantia viridis*, placés en chambre climatisée (éclairage fluorescent : 25°C, 80 à 90 % d'humidité). Le phosphore ^{32}P est fourni pendant 2 h, à la partie terminale du limbe, en quantité faible de façon à induire un transport par le phloème ([8]). La mesure de la radioactivité est faite au compteur Geiger-Müller, soit au niveau de la feuille donatrice de P* (et les différences obtenues permettent d'exprimer le P enlevé en pour-cent de P initialement présent), soit au niveau d'organes éloignés de la feuille donatrice. Les apports de cinétine (20 mg/l) sont faits à la partie terminale de la feuille.

2. Résultats. — 1° *Pouvoir de rétention de la cinétine.* — La feuille en expérience est alimentée successivement en cinétine, puis en P*. Consécutivement on suit, sur un lot de dix plantes, les variations des radioactivités des feuilles donatrices en fonction du temps (*fig.* 1).

Il apparaît que la cinétine apportée à une feuille freine les migrations

de P* à partir de cette feuille. L'expérience, trois fois répétée, montre 24 h après l'apport de cinétine que le pour-cent de P* enlevé est toujours inférieur chez les plantes cinétinisées (6,24, 9,07 et 5,94 %) à celui obtenu pour les témoins (28,95, 28,73 et 27,94 %). Ces résultats montrent donc l'efficacité de la cinétine dans le mécanisme foliaire de rétention.

2° *Actions exercées à distance par la cinétine.* — On utilise des rameaux de 10 cm de longueur, portant chacun deux feuilles séparées par un entre-nœud de 4-5 cm en moyenne. La feuille supérieure (F. C.) est alimentée en cinétine, tandis que la feuille inférieure (F. P.) reçoit du P*.

Les résultats, exprimés par le rapport

$$\frac{\text{Activité en P* de F.C.}}{\text{Activité initiale en P* de F.P.}} \times 100,$$

donnent une valeur de 1,68 ($\sigma = 0,35$) pour la feuille cinétinisée, alors qu'elle n'est que de 0,21 ($\sigma = 0,23$) pour la feuille non cinétinisée (résultats

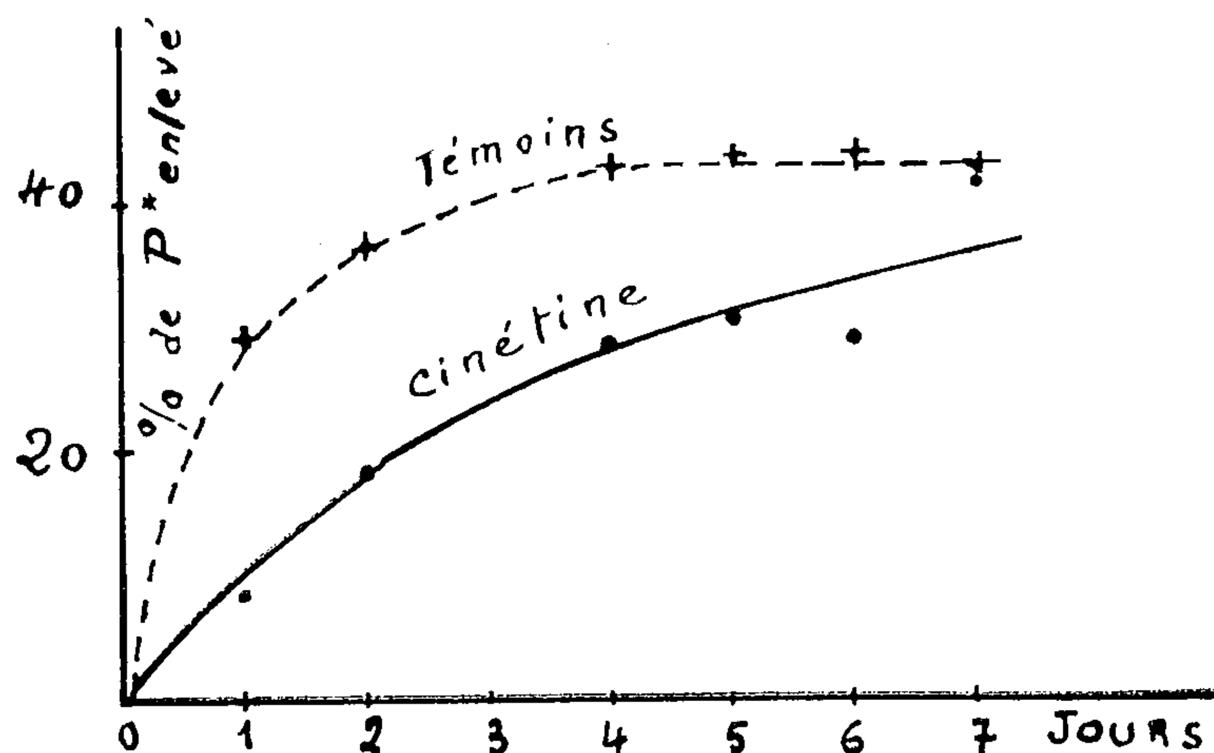


Fig. 1. — *Tradescantia viridis.*
Pour-cent de ^{32}P enlevé à la feuille donatrice en fonction du temps.

obtenus après 3 jours avec un lot de 22 plantes). D'autre part, les activités de 1775 coups/mn pour la feuille F. C. et de 372 coups/mn pour la feuille témoin (non cinétinisée), mesurées après apports équivalents de P* (moyenne de 10 expériences) font apparaître l'importance absolue du phénomène. L'ensemble de ces résultats montre donc que la cinétine est capable d'induire à distance un déplacement de phosphore, vers une feuille adulte qui, normalement, ne constitue pas un pôle attractif [1] ou vers laquelle du moins ne se font que des migrations faibles.

3° *Mouvement libérien du phosphore vers la zone cinétinisée.* — Dans le but d'éprouver la voie empruntée par le P* dans son cheminement vers la feuille traitée, nous avons pratiqué sur un lot de plantes des annélations entre les feuilles F. C. et F. P., par destruction des cellules vivantes avec un jet de vapeur d'eau. La mesure des activités est faite 24 h après le

traitement, sous l'annélation et au niveau correspondant pour les témoins, puis au niveau des feuilles F. C. (tableau I).

TABLEAU I. — *Tradescantia viridis.*
Activités en ^{32}P en nombre de coups par minute pour 100 mg de tissu frais.

Annélation thermique.		Témoins.	
Sous-annélation.	F. C.	Niveau correspondant.	F. C.
546	2	1 148	269

(Moyenne de 10 mesures).

Les résultats obtenus permettent de dire :

1° que l'annélation thermique stoppe tout mouvement de P* au-delà de l'annélation (à noter que les feuilles F. C. gardaient toute leur turgescence, ce qui signifie que la circulation ligneuse était intacte);

2° que l'appel émanant de la feuille sous l'influence de la cinétine doit s'exercer par l'intermédiaire du liber, puisque l'annélation provoque une diminution du transport de P* en deçà de la zone détruite, ce que nous avons déjà signalé à propos d'expériences faites avec cal de *Populus* (9).

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) S. ARONOFF, *Pl. Phys.*, 30, 1955, p. 184.
(2) BRIAN et coll., *Nature*, 183, 1959, p. 58.
(3) K. MOTHES et ENGELBRECHT, *Lecture Given in Montréal*, 1959, Reprinted from *Rec. Adv. in Bot.*, 1961.
(4) K. MOTHES, *Ber. dtsch. Bot. Ges.*, 74, 1961, p. 24.
(5) D. J. OSBORNE, *Nature*, 183, 1959, p. 1459.
(6) D. J. OSBORNE, *4th Int. Conf. Pl. Growth Regulation*, Iowa, 1961.
(7) D. J. OSBORNE, *Pl. Phys.*, 37, 1962, p. 595.
(8) M. PENOT, *Rev. Gén. Bot.*, 63, 1956, p. 545.
(9) M. PENOT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2105.
(10) C. PERSON, *Nature*, 180, 1957, p. 1294.
(11) RICHMOND et LANG, *Science*, 125, 1957, p. 650.

(*Institut de Botanique, Strasbourg.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *En présence des tissus du péricarpe ou de leur jus, les graines d'un fruit donnent des réactions opposées.* Note (*) de M. **François Nysterakis**, transmise par M. Henri Gaussen.

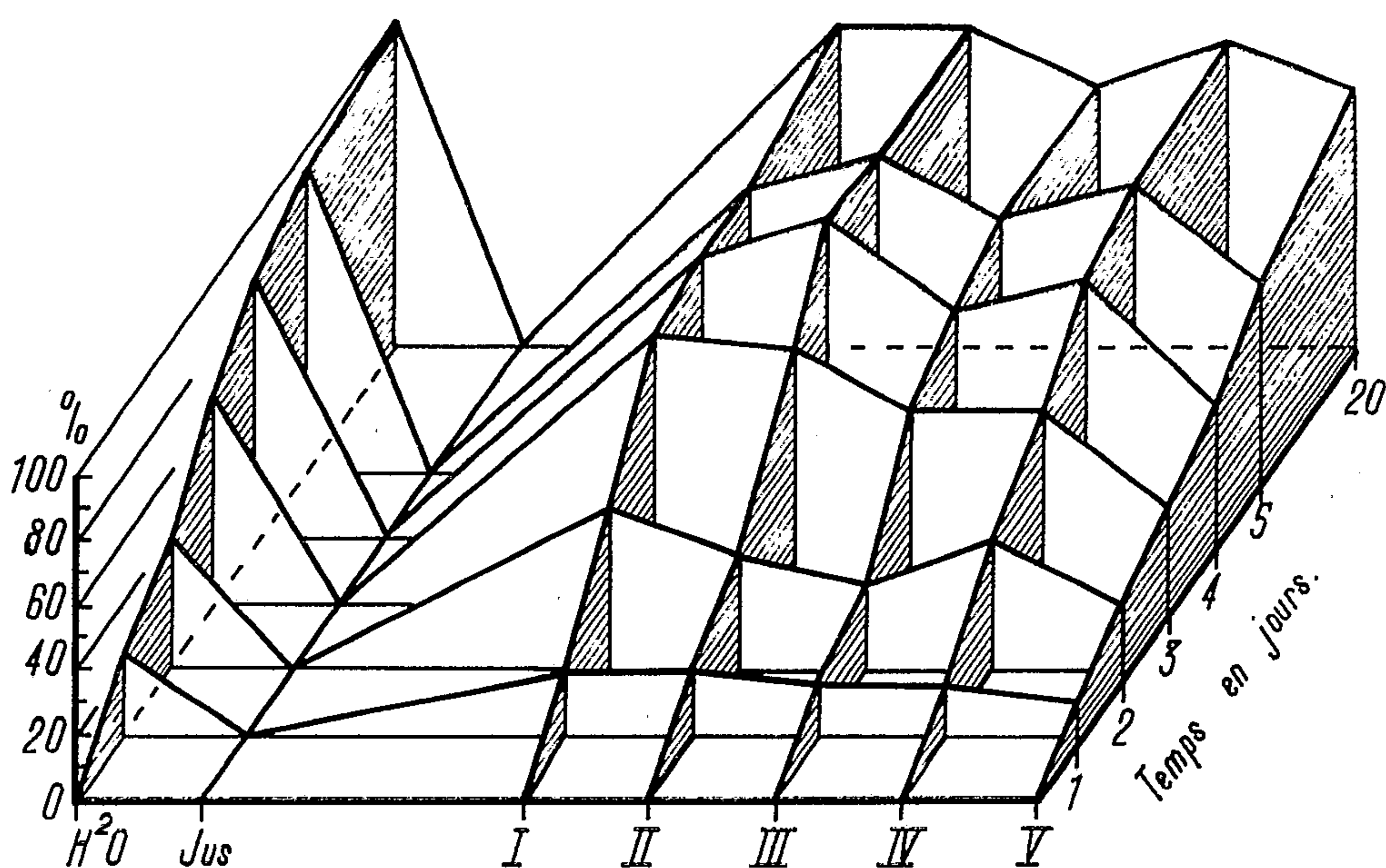
Malgré l'existence de puissants inhibiteurs de la germination et de la croissance dans le jus de tomate, extrait suivant les méthodes classiques, les graines placées à proximité ou en toutes positions et niveaux en contact intime avec les tissus vivants du péricarpe, donnent des plantules normales; le volume des explantats et du substratum ne modifie pas la réaction des graines. Des réserves sont donc formulées au sujet du rôle physiologique réel des inhibiteurs décelés dans les jus de fruits.

Je rappellerai que le jus de tomate inhibe la germination de diverses graines, mêmes à une dilution de 1/5. Les inhibiteurs du jus affectent également la croissance des plantules et déterminent des déformations très importantes sur leurs organes. Ils seraient de nature non colloïdale et certains d'entre eux volatils; présents dans toutes les parties du péricarpe, leur action serait fonction de la concentration (1).

Pour concilier de tels faits avec ceux récemment obtenus (1), à savoir, formation au sein des tissus non proliférés du péricarpe de plantules parfaites de tomates, deux hypothèses viennent, en premier lieu, à l'esprit. Ou bien les inhibiteurs présents dans le jus résultent de transformations chimiques et autres, consécutives à son extraction, ou, dans le cas contraire, la translocation vers l'embryon des inhibiteurs endogènes n'a pas effectivement lieu *in situ*. Dans l'un et l'autre cas, le rôle physiologique des blastokolines en premier lieu, des autres inhibiteurs « diffusibles » ensuite, se voit mis en cause. Il restait néanmoins à chercher si les germinations obtenues n'étaient pas dues à des perturbations importantes (consécutives à l'isolement des explantats du reste du fruit) dans les niveaux des inhibiteurs endogènes dans l'explantat et leur diffusion dans l'eau gélosée utilisée. Les réactions des graines d'un même fruit, mises à germer : 1° comme à l'ordinaire en présence du jus de même origine que les graines; 2° sous conditions aseptiques, sur substrat gélosé de volume décroissant, à distance variée de fragments du péricarpe (de volume croissant, pourvus ou non de graines) ou à tous niveaux et positions sur les explantats, devaient nous fournir des données qualitatives et de valeur numérique dignes d'intérêt. Des grains de blé, d'avoine et de tomate ont donc été ainsi mis à germer depuis 1960 et leurs réactions notées. Seuls les faits essentiels concernant la tomate seront donnés pour le moment.

Chaque fruit, parfaitement sain et mûr, est désinfecté à l'alcool absolu. Partagé en deux, après ou sans épluchage, on prélève aseptiquement, sur une moitié, les graines à éprouver et de ce qui reste, sans précaution d'asepsie, le jus à répartir dans les boîtes de Petri. De l'autre moitié, sont stérilement prélevés des explantats d'environ 1 à 10 ml; les graines

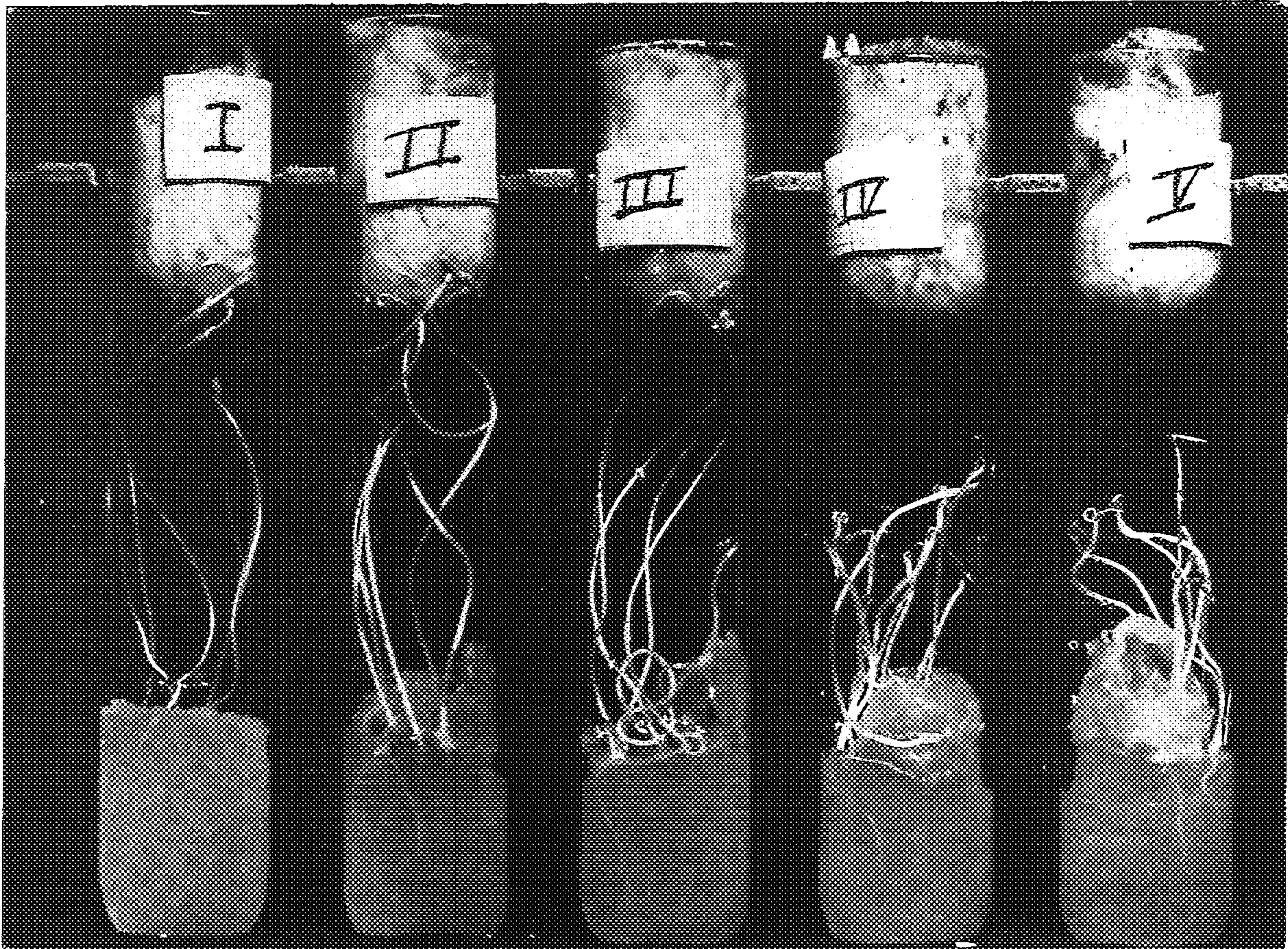
sont enlevées dans un certain nombre d'entre eux et laissées dans les autres. Un fragment est introduit par tube contenant 5 à 30 ml d'un milieu de composition connue ou d'eau bidistillée gélosée à 1 %. On introduit 20 graines dans chaque boîte contenant 4 à 16 ml de jus et 4 à 6 dans chaque tube pourvu ou non d'explantats. Dans le cas des tubes avec explantat, les graines sont placées à 2 à 15 mm de celui-ci, ou en contact sur l'explantat, en toutes positions et approximativement à des niveaux de 2 à 30 mm de la base de l'explantat.



Pourcentage de germination des graines de tomates en fonction du temps (temps o = 38 h). *A gauche* : dans le jus (Jus) et sur eau gélosée (H_2O). *A droite* : même substratum; à côté d'explantats sans graines (I) ou avec graines (II), sur explantats sans graines (III) ou avec graines (IV), *in situ* (V).

Les faits obtenus à partir de fruits d'une même variété, ou de tomates achetées au marché, se sont montrés concordants. Dans tous les cas, le jus n'a pas permis la germination. Par contre, germination et croissance des plantules étaient pratiquement les mêmes lorsque les graines étaient placées dans des tubes sans explantat ou dans un tube ou des tubes distincts à côté et sur les explantats. Le volume du milieu et des explantats avec ou sans graines, le niveau de l'implantation des graines sur les explantats ou la distance qui les sépare d'eux n'ont pas significativement influencé les réactions éprouvées. Les faibles écarts notés ne sont pas suffisants pour qu'on attribue une valeur réelle à des variations quantitatives des inhibiteurs endogènes. D'une répétition à l'autre, nous trouvons la plupart d'entre eux inversés; lorsque à la place de l'eau gélosée on emploie, par exemple, du milieu de Knop glucosé, les graines placées sur ou à proximité des explantats germent souvent bien avant celles introduites dans des

M. François Nysterakis.



Photographies prises le 20[e] jour. Substrat : eau gélosée. Graines et explantats d'un même fruit. Graines mises à germer : seules (I), à côté et sur explantats sans graines (II, III), à côté d'explantats pourvus de graines (IV, V).

tubes sans explantat. En dehors du jus, la seule condition trouvée assez défavorable à la germination *est précisément le contact imparfait*, voulu ou non, entre graines appliquées et tissus du péricarpe. Aucune preuve concrète n'a donc pu être apportée au sujet des perturbations envisagées dans les niveaux des inhibiteurs endogènes et leur diffusion dans les substratums utilisés.

Le graphique, le tableau et la figure donnent, à titre indicatif, quelques faits suffisamment démonstratifs. Les tubes IV et V montrent des plantules à hypocotyles relativement courts, issus des graines placées à côté des explantats. Ils ont été choisis pour laisser apparaître les plantules du centre résultant de la germination des propres graines de l'explantat.

Ces expériences montrent, je crois, que le jus d'un fragment donné de fruit, empêche la germination des graines qui lui sont propres. Non extrait d'un fragment équivalent et à condition que l'asepsie soit respectée, il ne détermine aucune inhibition. Il en résulte que dans le cas où tous les

Pourcentage de germination des graines des tomates en fonction du temps (temps o = 38 h).

Longueurs moyennes (en mm) des plantules de 10 tubes.
R, racines; H hypocotyles.

Temps (en h).	H_2O.		Jus.		I.		II.		III.		IV.		V.	
	R.	H.	R.	H.	R.	H.	R.	H.	R.	H.	R.	H.	R.	H.
62	2	–	0	0	2	–	1	–	1	–	–	–	–	–
86	4	2	0	0	3	2	3	–	3	–	1	–	1	–
110	10	5	0	0	6	4	10	3	8	3	4	3	3	2
134	20	15	0	0	12	12	12	10	11	7	9	10	10	9
158	30	30	0	0	35	35	25	30	20	15	18	25	15	12
20 jours...	60	110	0	0	65	110	45	100	60	90	55	80	40	40

inhibiteurs du jus de tomate sont, tels quels, réellement présents dans les cellules du péricarpe, leur translocation *in situ* vers l'embryon des graines est loin d'être établie. De tels faits me paraissent dignes d'intérêt pour revoir nos convictions au sujet du rôle physiologique réel des divers inhibiteurs présents dans le jus de tomate en premier lieu, des autres fruits ou organes végétaux ensuite.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) Bibliographie citée dans la Note de F. NYSTERAKIS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1004.

GÉOGRAPHIE BOTANIQUE. — *La notion de « série » dans la végétation ouest africaine.* Note (*) de M. **Guy Robertt**, présentée par M. Raoul Combes.

Selon Gaussen [1] toute série de végétation est l'expression d'un milieu déterminé; cartographiquement ce milieu est traduit par une couleur. Généralement cette couleur combine, dans une gamme allant du rouge au bleu, une notation de température et une notation d'humidité. En Afrique tropicale occidentale, chaleur et humidité varient corrélativement : du Nord, chaud et sec donc rouge, au Sud, moins chaud et beaucoup plus humide, bleu violacé. En majorité, les plantes communes s'adaptent à cette variation du climat de leur habitat par une variation compensatrice de son sol : ainsi les argilicoles du Nord s'étendront vers le Sud en y devenant arénicoles. Ce cas général, toutefois, n'est pas une règle absolue, bien d'autres facteurs pouvant compliquer le problème : le sol est souvent composé de strates physiquement différentes et les plantes se nourrissent à des profondeurs spécifiquement différenciées. Sous ces réserves, il est possible de définir les séries de la végétation ouest-africaine selon : d'une part un indice général, en gros latitudinal, du climat; d'autre part un indice physique du sol. Cartographiquement, ce dernier indice aura sa traduction dans une teinte de la couleur liée au climat : plus foncée si le sol est compact, plus claire s'il est friable.

J'ai déjà publié [2] la liste des séries, donc des couleurs, utilisées dans ma carte au 1/1 000 000 de la végétation ouest-africaine [3]. Cette carte est fondée sur une prospection effectuée entre 1933 et 1955 et résumée dans : *a.* des notes, aussi denses et continues que possible, prises sur environ 42 750 km d'itinéraires; *b.* 1 356 relevés de végétation. Chacun de ces relevés a été établi sur environ 3 ha. Les unités taxinomiques prises en compte peuvent, en moyenne, être assimilées à de « grandes » espèces. Je les ai définies par ailleurs en théorie [4] et, pour la végétation ouest-africaine, en pratique [5]. Au total, 954 unités ont été prises en compte; moins de 10 % d'entre elles figurent dans plus de 10 % des relevés.

Chacune de ces unités a été effectée à une série, donc d'un indice théorique climat/sol. Le climat est défini dans une échelle à sept degrés : de — 3, saharien, à 0, soudanien, et + 3, subéquatorial. Le sol est défini dans une échelle à trois degrés : de + 1, compact, à — 1, friable. Chacun des relevés a donc pu recevoir un indice climat/sol égal au quotient, par le total des fréquences, de la somme algébrique des produits, pour chaque unité présente, de son indice affecté par sa fréquence locale : $I_r\, S(f) = S(f\, I_u)$.

Avant d'utiliser ces indices des relevés, afin de préciser la définition et la délimitation des unités cartographiques choisies, il était nécessaire d'en vérifier la validité, géographique et phytogéographique.

L'aire de la carte est limitée : au Nord par le 16e parallèle et à l'Est par le méridien de Greenwich, au Sud et à l'Ouest par l'océan ou par la frontière du Libéria, seul pays sur lequel je n'ai pu obtenir d'informations valables. Le point central de cette aire se situe vers 11°10'N-07°20'W. Le point moyen, géographique, des relevés se situe vers 11°50'N-09°03'W. Le décalage, relativement à l'ampleur moyenne en latitude et longitude, est donc faible : environ de 6,9 % vers le Nord et 8,5 % vers l'Ouest.

Le point théorique moyen des coordonnées phytogéographiques, indice climat/sol, est par définition 0/0. Toutefois, dans l'aire considérée, le climat saharien est représenté moins largement que le climat subéquatorial. En outre, les itinéraires possibles sont nécessairement liés à la densité de la population, pour l'heure surtout agricole, préférant donc les sols friables, seuls susceptibles d'être cultivés dans l'état présent de l'outillage local. Il fallait donc s'attendre à un certain décalage; effectivement, le point moyen se situe vers : + 0,24/— 0,11, soit, relativement aux échelles employées, à 8 % vers le Sud et 11 % vers le sable.

Cette première vérification faite, s'en imposait une seconde : celle des indices affectés à chaque plante, en commençant par les plus caractéristiques. Voici les premiers résultats obtenus. J'indique successivement : 1° le nom de la plante; 2° son indice climat/sol théorique; 3° son indice climat/sol moyen; 4° le total de ses fréquences (d'après une échelle à trois degrés du type usuel)/le nombre des relevés où elle figure = son taux moyen de fréquence.

Acacia (*flava*) *seyal*	—2/+1	—1,13/+0,29	316/197 = 1,60
Pterocarpus lucens	—1/+1	—0,81/+0,26	175/109 = 1,61
Adansonia digitata	—1/—1	—0,88/—0,08	152/111 = 1,37
Guiera senegalensis	—1/—1	—0,77/—0,19	397/243 = 1,63
Bombax (*buonopozense*) *costatum*	0/+1	+0,04/+0,16	377/245 = 1,54
Pterocarpus erinaceus	0/+1	+0,24/+0,12	569/377 = 1,51
Anogeissus leiocarpus	0/ 0	—0,16/+0,04	351/219 = 1,60
Berlinia (*Isoberlinia*) *doka*	+1/+1	+0,53/+0,27	174/ 83 = 2,01
Daniellia (*thurifera*) *oliveri*	+1/—1	+0,54/—0,06	311/188 = 1,67
Erythrophlœum guineense s. l.	+2/+1	+0,84/+0,06	256/175 = 1,47
Elæis guineensis	+2/—1	+1,40/—0,19	210/122 = 1,72

Les aberrances observées incitent à un examen général de leurs causes; ainsi le trop fort indice de sol pour le Baobab (*Adansonia digitata*) est lié à sa présence rituelle en maints sites rupestres anciennement ou encore habités (pays Dogon, etc.). Les concordances permettent de préciser les modalités des migrations et différenciations écologiques; ainsi mettent-elles en valeur, dans le cas des *Berlinia doka* et *Daniellia oliveri*,

une extrême similitude d'exigences moyennes quant au climat et une grande différence entre ces mêmes exigences quant au sol.

Dans leur ensemble, ces résultats montrent une exagération des indices théoriques, manifeste mais à peu près proportionnelle, ce qui permet de les juger utilisables; restant bien entendu que ces indices n'ont une valeur que de commodité analytique.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) H. GAUSSEN, *Congrès international de Géographie*, Lisbonne, 1949.

(2) *Bull. I. F. A. N.*, 22, 1960, p. 95-136 et *Colloques internationaux du C. N. R. S.*, 17, cartographie botanique, Toulouse, 1960-1961.

(3) En cours d'impression.

(4) Monographie des Andropogonées, *Boissiera*, 9, Genève, 1960.

(5) *Petite flore de l'Ouest-africain*, Paris, 1954.

(*Centre Scientifique et Technique, O.R.S.T.O.M., Bondy, Seine.*)

CYTOLOGIE. — *Scléroblastes et spiculogenèse chez une éponge siliceuse.* Note (*) de M. **Claude Lévi**, présentée par M. Louis Fage.

Chez l'Éponge siliceuse *Mycale contarenii* (Martens), le spicule apparaît dans le silicoblaste sous forme d'une baguette protéinique qui s'ébauche dans deux grandes vacuoles. Cette baguette axiale est de structure fibrillaire, avec fibres spiralées de 70 à 100 Å de diamètre.

Les spicules siliceux des Démosponges ont une origine intracellulaire. Il semble qu'un silicoblaste unique suffit à produire n'importe quel type de spicule, quelle que soit sa taille finale. On a cependant signalé, notamment chez les Spongillides, l'existence de silicoblastes complémentaires assurant la croissance en épaisseur du spicule, analogues aux calcoblastes complémentaires des Éponges calcaires. L'ébauche spiculaire est organique, sans doute protéinique [(1), (2)] et parfois nommée spiculine; elle constitue l'axe du spicule, considéré suivant les auteurs comme un filament axial ou comme un tube éventuellement rempli de granulations. Contre cet axe organique, la silice se dépose progressivement en couches concentriques, peut-être séparées par de très fines strates organiques.

L'origine des silicoblastes reste obscure, mais il paraît certain que les cellules de type indifférencié, amœboïdes, à noyau nucléolé et d'autres cellules du mésenchyme peuvent fonctionner comme silicoblastes.

On a décrit avec beaucoup de difficultés les premiers stades de la spiculogenèse au cours du développement embryonnaire ou après germination gemmulaire; formation du filament axial par extension linéaire d'un globule, par densification de la substance cellulaire, apparition de deux ébauches éloignées qui fusionnent, épaississement de la membrane cellulaire, origine intranucléaire, formation d'une concrétion intravacuolaire. D'après C. B. Jørgensen (3), les scléroblastes mobiles des Spongillides sont d'abord remplis de fins granules concentrés en masse centrale, puis également répartis; *in vivo*, le protoplasme apparaît fortement vacuolisé et la croissance en longueur du filament se produit aux deux extrémités du spicule. Pour Schröder (4), le filament axial apparaît à la suite d'une fusion granulaire dans un scléroblaste très vacuolaire.

L'étude au microscope électronique des scléroblastes de l'Éponge siliceuse *Mycale contarenii* (Martens), à l'état larvaire ou post-larvaire vérifie ou révèle les faits suivants :

Les scléroblastes sont des cellules mobiles, libres au sein du massif interne de la parenchymella, à noyau allongé, à très petit nucléole [type « intermédiaire » de Delage (5)]. Leur cytoplasme, assez clair, ne contient pas de réseau endoplasmique organisé, mais un ensemble de petites vésicules dont le diamètre varie entre 50 et 250 mμ, indépendantes des nombreux ribosomes de 150 Å, qui parsèment, en petits groupes, toute la cellule,

Fibroblastes et cellules ciliées voisines ont un cytoplasme de structure analogue et contiennent un nombre correspondant de mitochondries tubulaires de 0,2 à 0,4 μ de diamètre. On ne voit pas dans le scléroblaste d'appareil de Golgi. Cette cellule peut être caractérisée négativement par l'absence d'inclusions typiques des cellules ciliées et par l'absence de collagène périphérique. On peut la reconnaître dès l'apparition des grandes vacuoles où se développe le spicule.

Dans les divers scléroblastes actuellement observés où l'axe organique s'élabore, il existe au moins deux grandes vacuoles, qui correspondent aux deux extrémités de la baguette paracristalline; leur contenu est fréquemment hétérogène. La paroi vacuolaire mesure 400 à 500 Å et la vacuole peut atteindre 1,5 à 2 μ de diamètre. Il est très difficile de savoir s'il existe, en réalité, une ou deux vacuoles à chaque extrémité. La baguette spiculaire dont le diamètre, dès son apparition, égale 0,4-0,8 μ paraît être extravacuolaire, mais en continuité avec la paroi des vacuoles. Bien que sa position oblique ou périaxiale dans la cellule suggère l'existence de deux vacuoles associées, l'existence d'une vacuole unique terminale, à contours irréguliers, est certaine.

La croissance en longueur de l'axe spiculaire a donc lieu aux extrémités par précipitation et apposition de substances intravacuolaires. La périphérie des baguettes axiales révèle une organisation fibrillaire et les fibrilles, qui mesurent environ 70 à 100 Å de diamètre sont spiralées et entremêlées longitudinalement. L'examen du contenu des vacuoles permet de penser que le matériel protofibrillaire ou même fibrillaire s'y trouve élaboré.

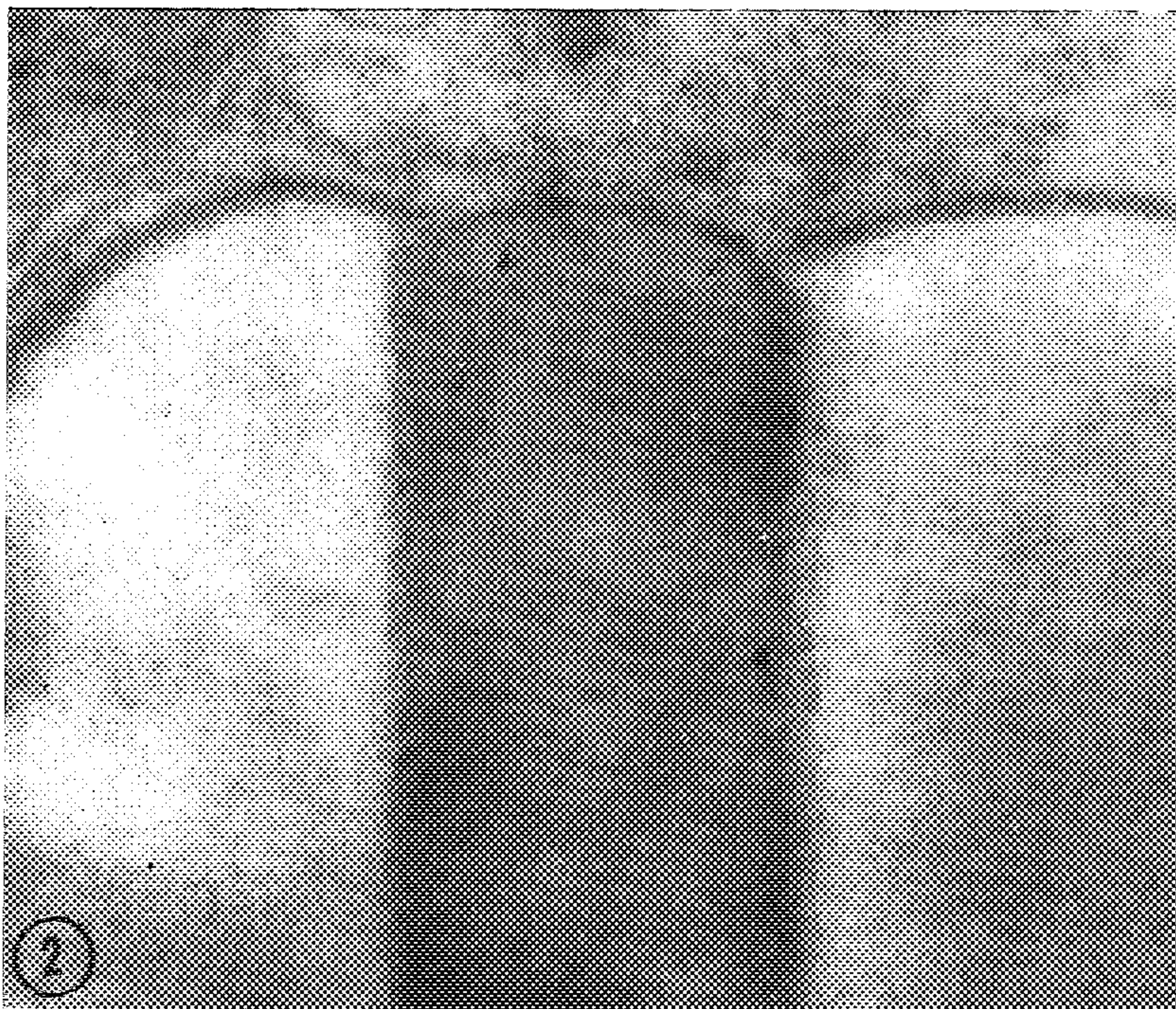
Certaines baguettes axiales ont une région médiane très dense, qui peut être creusée d'un espace longitudinal, sans doute ébauche du canal axial du spicule achevé.

Nos observations s'apparentent étroitement à celles de Schröder, dont les interprétations sont cependant inexactes. Il sera intéressant de préciser la composition de l'axe spiculaire et la nature des fibrilles, ainsi que le processus de minéralisation ultérieur.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) O. Bütschli, *Z. Wiss. Zool.*, 69, 1901.
(2) F. E. Schulze, *Valdivia Exped.*, 4, 1904.
(3) C. B. Jørgensen, *Biol. Medd. K. danske Vid. Selsk.*, 20, 1947.
(4) K. Schröder, *Z. Morph. Ökol. Tiere*, 31, 1936.
(5) Y. Delage, *Arch. Zool. exp. gén.*, (2), 10, 1892.





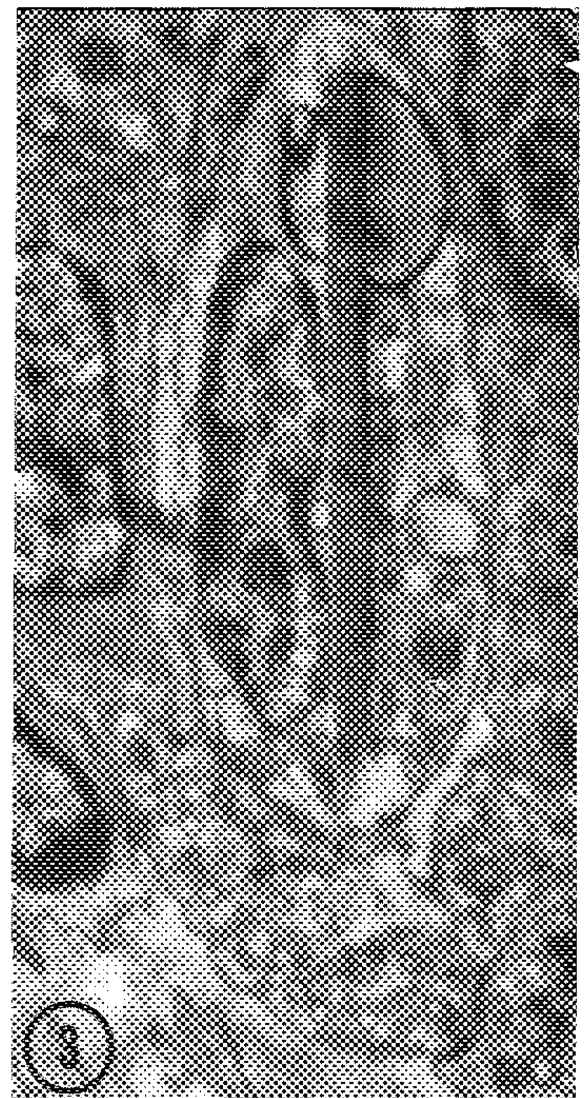


Fig. 1. — Scléroblaste et axe spiculaire de *Mycale contarenii* (Martens) (G × 47 000).
Fig. 2. — Extrémité de l'axe du spicule; fibres spiralées (G × 58 750).
Fig. 3. — Scléroblaste et fragment de spicule (G × 8 250).

PHYSIOLOGIE. — *Essai de description d'un système de régulation physiologique au moyen du calcul opérationnel.* Note (*) de M. **Jean Mazabraud**, présentée par M. Léon Binet.

Les systèmes de régulation physiologiques sont comparables, fonctionnellement, aux systèmes asservis en général. C'est pourquoi, les méthodes de calcul utilisées pour étudier ces derniers doivent pouvoir être appliquées aux régulations physiologiques.

Parmi celles-ci, une des plus simples, est celle qui a pour résultat d'éliminer du plasma une substance étrangère à celui-ci. C'est le cas, par exemple, de l'élimination de l'acide paraaminohippurique (PAH), par les reins.

Soit Q, la quantité de PAH absorbée. Celui-ci gagne l'intestin d'où il pénètre dans le milieu intérieur, puis, finalement, il est excrété par les reins [4]. L'ensemble du système peut être représenté par un schéma fonctionnel tel que celui-ci [1] :

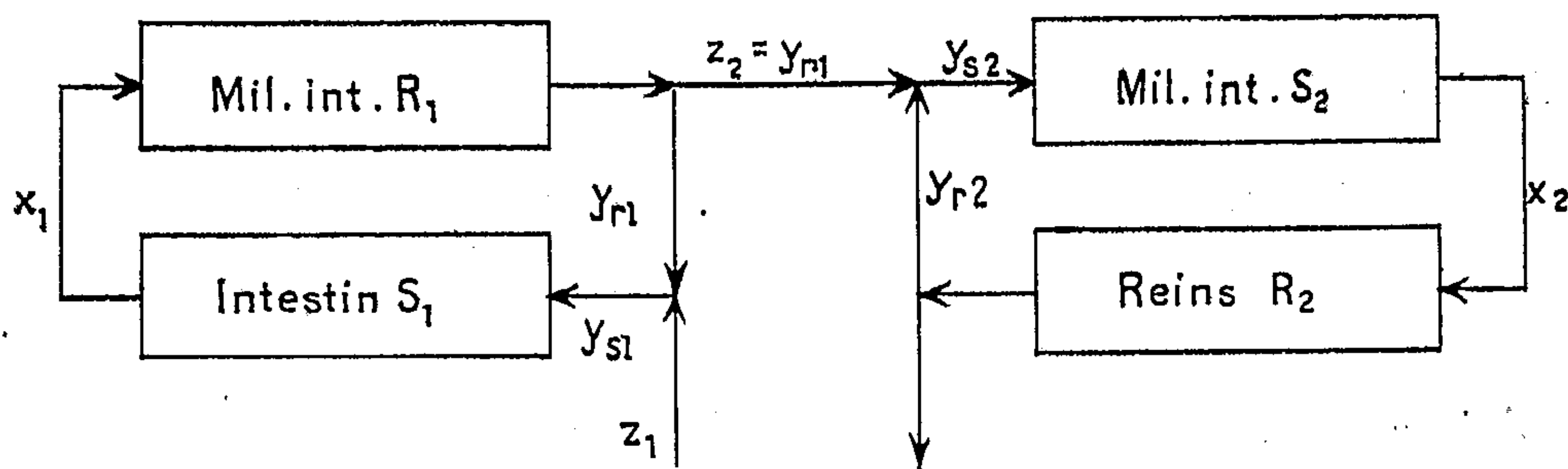


Fig. 1.

$z_{1,2}$, variation de grandeurs perturbatrices (quantité de PAH apparaissant dans l'intestin, le milieu intérieur);

$x_{1,2}$, variation des grandeurs réglées (quantités de PAH présentes dans l'intestin, le milieu intérieur);

$y_{r1,2}$, variation des grandeurs réglantes (quantités de PAH soustraites à l'intestin, au milieu intérieur et éliminées par les reins);

$y_{s1,2}$, variation des grandeurs d'entrée de S_1 et S_2 ($y_s = z - y_r$);

$S_{1,2}$, systèmes réglés (intestin, milieu intérieur);

$R_{1,2}$, régulateurs (milieu intérieur fonctionnant en régulateur vis-à-vis de l'intestin, reins).

On choisit comme origine des temps, l'instant où le PAH apparaît dans l'intestin. On admet que l'accumulation de PAH dans cet organe, si l'absorption était nulle, serait régulièrement croissante, et totale au bout d'un temps $t = T$. La variation de z_1 est alors

$$z_1 = k_1 Q t - k_1 Q (t - T), \qquad \text{avec} \quad T = \frac{1}{k_1}.$$

Il résulte de la présence, ou de l'absence, de membranes sur le trajet du PAH que les différentes variables sont liées entre elles par les expressions suivantes [(2), (3)] :

$$x_1 = y_{s1}, \qquad \frac{dy_{r1}}{dt} = k_2 x_1 \qquad \text{et} \qquad x_2 = y_{s2}, \qquad \frac{dy_{r2}}{dt} = k_3 x_2;$$

k_2, coefficient d'absorption intestinale; k_3, coefficient d'élimination rénale.

Dans tout ce qui suit nous utiliserons la transformation de Carson-Laplace.

Première boucle (*intestin* S_1, *milieu intérieur* R_1) :

$$X_1(p) = Y_{s1}(p) = Z_1(p) - Y_{r1}(p),$$

d'où la fonction de transfert :

$$F_{s1} = \frac{X_1(p)}{Z_1(p) - Y_{r1}(p)} = 1;$$

$$p Y_{r1}(p) = k_2 X_1(p),$$

d'où la fonction de transfert :

$$F_{r1} = \frac{Y_{r1}(p)}{X_1(p)} = \frac{k_2}{p}.$$

Après élimination de $Y_{r1}(p)$ de F_{s1} et de F_{r1}, il vient

$$X_1(p)(1 + F_{s1}F_{r1}) = F_{s1}Z_1(p), \qquad X_1(p)\left(1 + \frac{k_2}{p}\right) = Z_1(p);$$

$$X_1(p) = \frac{p}{p+k_2} Z_1(p) = \frac{p}{p+k_2}\left(\frac{k_1 Q}{p} - \frac{k_1 Q}{p} e^{-p\mathrm{T}}\right).$$

D'où, en remontant de l'image à l'original :

$$\text{pour } 0 < t < \mathrm{T}: \quad x_1(t) = \frac{k_1}{k_2} Q(1 - e^{-k_2 t});$$

$$\text{pour } t > \mathrm{T}: \qquad x_1(t) = \frac{k_1}{k_2}(e^{-k_2(t-\mathrm{T})} - e^{-k_2 t}).$$

Deuxième boucle (*milieu intérieur* S_2, *reins* R_2) :

$$X_2(p) = Y_{s2}(p) = Z_2(p) - Y_{r2}(p),$$

d'où la fonction de transfert :

$$F_{s2} = \frac{X_2(p)}{Z_2(p) - Y_{r2}(p)} = 1;$$

$$p Y_{r2}(p) = k_3 X_2(p), \qquad \text{d'où} \qquad F_{r2} = \frac{Y_{r2}(p)}{X_2(p)} = \frac{k_3}{p};$$

$$X_2(p)(1 + F_{r2}F_{s2}) = F_{s2}Z_2(p), \qquad Z_2(p) = Y_{r1}(p) = \frac{k_2}{p} X_1(p) = \frac{k_2}{p+k_2} Z_1(p);$$

$$X_2(p)\left(1 + \frac{k_3}{p}\right) = \frac{k_2}{p+k_2} Z_1(p),$$

$$X_2(p) = \frac{k_1 k_2}{(p+k_2)(p+k_3)} Q - \frac{k_1 k_2}{(p+k_2)(p+k_3)} Q e^{-p\mathrm{T}}.$$

D'où, pour

$$0 < t < \mathrm{T}: \quad x_2(t) = \frac{k_1}{k_3(k_3 - k_2)} \mathrm{Q}\,(k_2 e^{-k_3 t} - k_3 e^{-k_2 t}) + \frac{k_1}{k_3}\mathrm{Q};$$

$$t > \mathrm{T}: \quad x_2(t) = \frac{k_1}{k_3(k_3 - k_2)} \mathrm{Q}\,(k_3 e^{-k_2(t-\mathrm{T})} - k_2 e^{-k_3(t-\mathrm{T})} + k_2 e^{-k_3 t} - k_3 e^{-k_2 t}).$$

Quantité de PAH *éliminée par les reins.* — Cette quantité est y_{r2} :

$$\mathrm{Y}_{r2}(p) = \frac{k_3}{p}\mathrm{X}_2(p) = \frac{k_2 k_3}{(p + k_3)(p + k_2)} \mathrm{Z}_1(p),$$

$$\mathrm{Y}_{r2}(p) = \frac{k_1 k_2 k_3 \mathrm{Q}}{p(p + k_3)(p + k_2)} - \frac{k_1 k_2 k_3 \mathrm{Q}}{p(p + k_3)(p + k_2)} e^{-p\mathrm{T}}.$$

D'où, l'original $y_{r2}(t)$ de $\mathrm{Y}_{r2}(p)$:

$$0 < t < \mathrm{T}: \quad y_{r2}(t) = k_1 \mathrm{Q} t - \frac{k_1 k_2}{k_3(k_3 - k_2)} \mathrm{Q} e^{-k_3 t} + \frac{k_1 k_3}{k_2(k_3 - k_2)} \mathrm{Q} e^{-k_2 t} - k_1 \mathrm{Q} \frac{k_3 + k_2}{k_{2k} k_3};$$

$$t > \mathrm{T}: \quad y_{r2}(t) = \mathrm{Q} + \frac{k_1 \mathrm{Q}}{k_2 k_3 (k_3 - k_2)} (k_2 e^{-k_3(t-\mathrm{T})} - k_3^2 e^{-k_2(t-\mathrm{T})} + k_3^2 e^{-k_2 t} - k_2^2 e^{-k_3 t}).$$

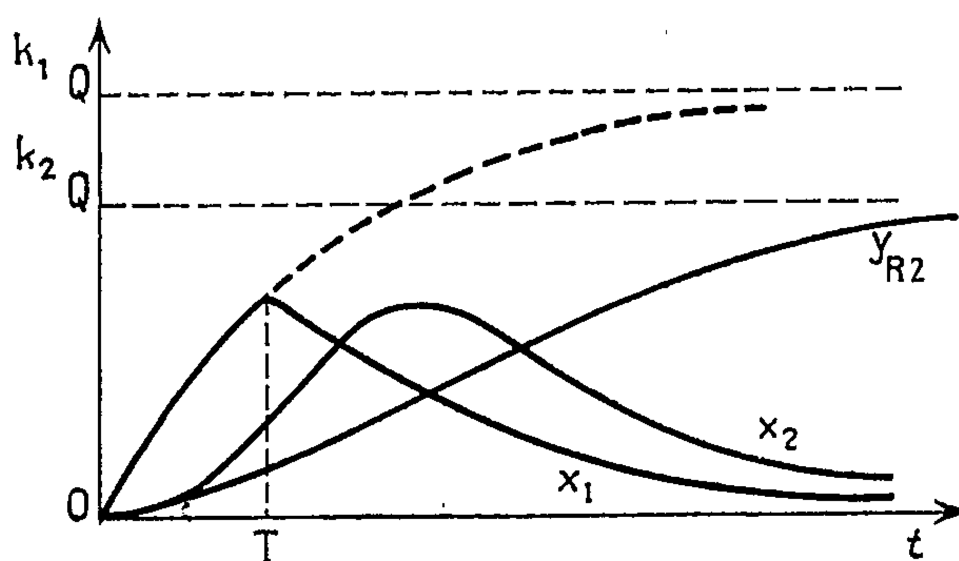


Fig. 2.

Courbes représentatives de $x_1(t)$, $x_2(t)$, $y_{r2}(t)$. — Le calcul opérationnel permet de mettre en évidence les différents opérateurs de transformation qu'il faut appliquer à l'image $\mathrm{Z}_1(p)$ de la perturbation $z_1(t)$ suivant qu'on désire connaître la variation de la quantité de PAH dans l'intestin $x_1(t)$, dans le milieu intérieur $x_2(t)$, ou dans l'urine $y_{r2}(t)$. L'ensemble du système peut être alors représenté simplement par une succession de fonctions de transfert couplées en série. L'action de plusieurs d'entre elles se déduit immédiatement de leur produit :

$$\mathrm{X}_1(p) = \frac{p}{p + k_2}\mathrm{Z}_1(p), \qquad \mathrm{Y}_{r1} = \frac{k_2}{p}\mathrm{X}_1(p),$$

$$\mathrm{X}_2(p) = \frac{p}{p + k_3}\mathrm{Y}_{r1}(p), \qquad \mathrm{Y}_{r2}(p) = \frac{k_3}{p}\mathrm{X}_2(p).$$

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) V. Broida, *Automatisme, régulation automatique, servomécanismes*, Dunod, Paris, 1957.

(2) R. Fauvert, J. P. Benhamou, S. Nicollo et A. Loverdo, *R. F. Ét. Clin. et Biol.*, 7, 1958, p. 762 et 8, 1958, p. 869.

(3) T. Teorell, *Arch. Inter. Pharm. et Thérap.*, 57, 1937, p. 203.

(4) J. Warter et P. Metais, *Semaine des Hopitaux de Paris*, 3, 1956.

ENDOCRINOLOGIE. — *Action sur l'appareil génital des fœtus de Rat d'une substance progestative de synthèse, l'allylestrénol; importance des conditions d'administration.* Note (*) de M. **Alfred Jost** et Mlle **Marie-Georges Moreau** (1), présentée par M. Robert Courrier.

L'allylestrénol (Organon) (2) ou 17 α-allyl-17 β-hydroxy-(5) œstrene, est une substance progestative artificielle, dont l'action sur les fœtus a déjà été examinée, mais d'une manière insuffisamment approfondie.

Selon Madjerek et ses collaborateurs (3), cette substance, administrée par la bouche à la ratte pleine castrée (10 mg/jour), assure le développement des fœtus, sans masculiniser la distance ano-génitale des femelles. Pour d'autres auteurs travaillant sur des rattes non castrées, l'allylestrénol inhiberait la partie inférieure du vagin et augmenterait la distance ano-génitale lorsqu'il est donné par voie orale (4) ou sous-cutanée (5). De toute manière l'action éventuelle de la substance sur d'autres parties de l'appareil génital restait à étudier.

Techniques. — Nous avons administré de l'allylestrénol en solution huileuse à des rattes gestantes, en commençant 13 jours après l'insémination et en sacrifiant les animaux au stade de 21 jours et demi. Le produit a été donné par injection sous-cutanée ou *per os*, à des rattes entières ou castrées (castration à 14 jours), selon les modalités suivantes :

Groupe I : Sous-cutané, mère castrée : 20 mg/jour (2 rattes).

Groupe II : Sous-cutané, mère entière : 20 mg/jour (2 rattes).

Groupe III : *Per os*, mère castrée : 10 ou 20 mg/jour (5 rattes).

Groupe IV : *Per os*, mère entière : 20 ou 30 mg/jour (5 rattes).

Observations. — Dans les quatre groupes d'animaux, le sexe des fœtus est reconnaissable extérieurement à 21 jours et demi, d'après la distance ano-génitale. Celle-ci est cependant augmentée chez toutes les femelles de 22 à 46 %.

L'étude, sur coupes histologiques sériées, d'un certain nombre de fœtus femelles de chaque groupe a permis les observations suivantes :

Groupe I : Aucune anomalie nette chez cinq fœtus femelles étudiés.

Groupe II : Légère anomalie des organes génitaux externes, chez les cinq fœtus femelles étudiés. Il s'agit d'une tendance à la soudure des bords de la gouttière urétrale par dessous l'urètre.

Groupe III : Chez les six fœtus étudiés, trois types d'anomalies légères sont décelables : persistance de vestiges très réduits des canaux de Wolff près de l'ovaire (dans trois fœtus); légère inhibition de la partie postérieure du vagin; légère anomalie des organes génitaux externes.

Groupes IV : Les anomalies mentionnées dans le groupe précédent sont plus nettes.

Les canaux de Wolff peuvent persister sur toute leur longueur, du sommet de l'ovaire jusqu'au sinus urogénital, soit bilatéralement (trois fœtus), soit unilatéralement (six fœtus); chez d'autres fœtus, il n'en subsiste que des tronçons plus ou moins importants (neuf fœtus). Deux fœtus seulement sur vingt, en sont dépourvus.

Les anomalies du vagin et des organes génitaux externes, bien que légères, sont plus nettes que dans les groupes II et III.

CONCLUSIONS. — Bien que le nombre des animaux étudiés (40 fœtus) reste faible pour résoudre complètement les problèmes rencontrés, certaines conclusions sont cependant possibles :

1° Les conditions d'administration de la substance essayée sont importantes. L'action sur les fœtus est la plus nette lorsque la substance est donnée par la bouche et en présence des ovaires maternels. On peut se demander si ce ne sont pas des métabolites produits au niveau de l'intestin et de l'ovaire qui agissent sur les fœtus femelles. S'il en était ainsi, on pourrait attendre des variations d'une espèce à l'autre, selon la nature des transformations métaboliques.

2° L'allylestrénol exerce sur les fœtus une action qui n'est pas identique à celle des androgènes comme la testostérone (car il ne masculinise pas le sinus urogénital, par exemple); son action n'est pas non plus identique à celle des œstrogènes qui peuvent éventuellement provoquer chez les femelles des anomalies semblables à celles observées dans le groupe IV [*cf.* (5), (6)], mais qui, alors, exercent encore d'autres actions, en particulier sur les mâles des mêmes portées, ce qui n'est pas le cas ici (cinq mâles étudiés). De nouvelles recherches sont nécessaires, en particulier en utilisant une préparation d'allylestrénol hautement purifiée au point de vue chimique.

3° Les essais faits sur le Rat ne permettent pas de savoir quel effet l'allylestrénol peut avoir sur les fœtus d'autres espèces animales. Dans l'espèce humaine, on n'a pas décrit d'anomalie apparente provoquée par l'allylestrénol; mais la persistance des canaux de Wolff chez la petite fille serait difficile à déceler. Quoi qu'il en soit les résultats obtenus chez le Rat ne peuvent pas être utilisés pour exclure la possibilité d'une action nocive de l'allylestrénol sur le fœtus d'autres espèces.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) Travail exécuté avec la collaboration de Mlle S. Jourdren et de Mme O. Valentino, collaboratrices techniques au C. N. R. S.

(2) C'est le Docteur Overbeek qui nous a fourni la substance utilisée au cours de ces recherches.

(3) Z. MADJEREK, J. DE VISSER, J. VAN DER VIES et G. A. OVERBEEK, *Acta Endocrinologica* (Copenh.), 35, 1960, p. 8-19.

(4) H. F. L. SCHÖLER et A. M. DE WACHTER, *Acta Endocrinologica* (Copenh.), 38, 1961, p. 128-136.

(5) C. K. SUCHOWSKY et K. JUNKMANN, *Endocrinology*, 68, 1961, p. 341-349.

(6) R. R. GREENE, M. W. BURILL et A. C. IVY, *Amer. J. Anat.*, 67, 1960, p. 305-340.

(7) ALB. RAYNAUD, *Actual. scient. et industr.*, n° 925-926, Hermann, Paris, 1942.

(*Laboratoire de Physiologie comparée, Faculté des Sciences, Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Purification partielle d'un facteur hypothalamique (LRF) stimulant la sécrétion de l'hormone hypophysaire de lutéinisation (LH).* Note (*) de MM. **Roger Guillemin, Marian Jutisz** et **Edvart Sakiz**, présentée par M. Robert Courrier.

L'extrait acétique de fragments d'hypothalamus (Mouton) est filtré sur une colonne de Sephadex G 25 dans le tampon acétate de pyridine. La fraction non retenue sur le gel contient des quantités importantes de LH. L'activité LRF est localisée dans une zone correspondant à des substances de structure peptidique et de poids moléculaire relativement faible précédant le pic de l'arg-vasopressine. La fraction LRF provenant de la filtration sur « Sephadex » est lyophylisée puis chromatographiée sur CMC dans le tampon acétate d'ammonium. L'activité LRF est retrouvée dans une zone précédant le pic de vasopressine. La fraction LRF purifiée produit l'ovulation et la formation de corps jaunes chez le Rat à ovulation spontanée bloquée par lésion hypothalamique. La sécrétion de l'hormone LH est déclenchée par injection intraveineuse de $\leq$ 50 μg de la substance LRF purifiée.

Plusieurs laboratoires ont dernièrement montré l'existence dans des extraits bruts de l'hypothalamus, d'une substance (LRF, pour LH-Releasing Factor) agissant sur l'antéhypophyse pour en déclencher la sécrétion de l'hormone de lutéinisation LH [revues *in* ([1]), ([2])]. Nous rapportons dans cette Note la première purification de ce facteur LRF à partir d'hypothalamus de Mouton, par l'utilisation successive de filtration sur gel « Sephadex » et de chromatographie sur l'échangeur d'ions carboxyméthylcellulose.

Matériel et méthodes. — *Préparation des extraits. Filtration sur gel « Sephadex ».* — L'extrait acétique 2 N d'une poudre acétonique de fragments d'hypothalamus ([3]) est lyophylisé et repris dans le tampon acétate de pyridine 0,1 M, pH 5; la solution est filtrée sur une colonne de « Sephadex G 25 » comme dans ([4]) (*fig.* 1). Plusieurs expériences identiques ont été effectuées avec l'extrait acétique 2 N provenant de lots de 250 à 300 fragments d'hypothalamus entier ou de 500 à 2 000 fragments composés essentiellement de l'éminence médiane de l'hypothalamus plus la tige hypophysaire ou bien des quantités équivalentes du cortex cérébral. L'expérience type rapportée ici a porté sur 300 fragments d'hypothalamus : elle correspond à la colonne décrite antérieurement ([4]) pour la mise en évidence de l'activité TRF.

Chromatographie sur carboxyméthylcellulose (CMC). — Les fractions 51-70 de la colonne précédente correspondant à la fraction LRF (cf. *infra*) sont réunies et lyophylisées; le produit sec (600 mg) est repris dans 20 ml du tampon acétate d'ammonium 0,01 M, pH 4,5; la solution est chromatographiée à température ordinaire sur une colonne de CMC (1,3 × 47,0 cm) équilibrée avec le même tampon. Deux gradients de force ionique croissante sont installés successivement (*fig.* 2).

Bioétalonnages, mise en évidence des activités biologiques. — Toutes les méthodes utilisées ici ont été décrites en détail antérieurement : la vasopressine est mesurée par la méthode de Dekanski, l'ocytocine par la

méthode de Coon, l'activité mélanophorétique par la méthode de Long et Guillemin [*in* ([4])]. La mise en évidence de l'activité LRF dans les divers effluents s'effectue par la méthode de la déplétion de l'acide ascorbique ovarien [([3]), ([5]), ([6])].

Résultats. — Après filtration sur « Sephadex G 25 », deux zones d'activité (A et B, *fig.* 1) sont constamment retrouvées dans le test de déplétion de l'acide ascorbique ovarien. La première zone, A (fractions T 1 à T 15, *fig.* 1)

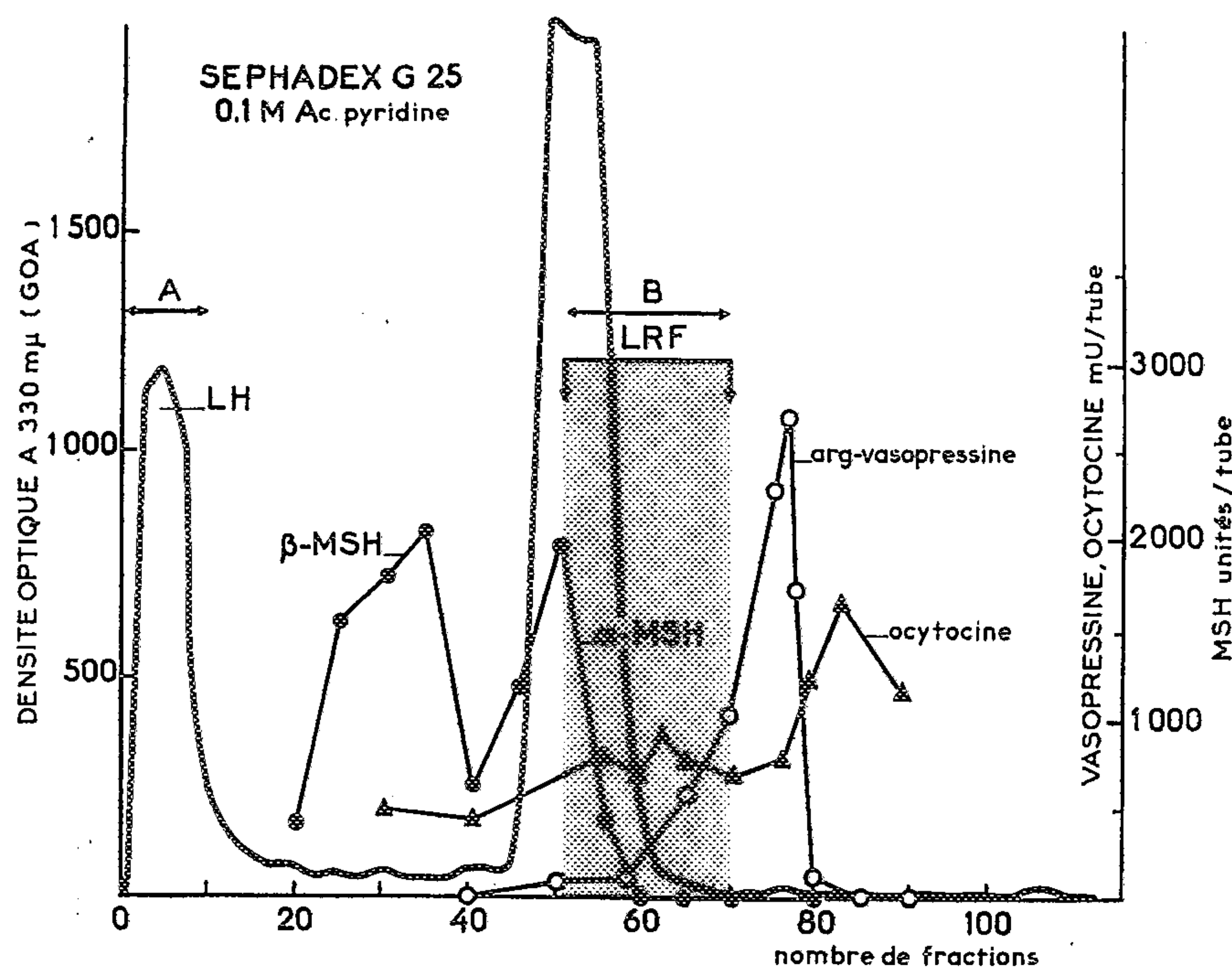


Fig. 1. — Fractionnement d'un extrait acétique 2 N provenant de 300 fragments d'hypothalamus de Mouton sur une colonne de « Sephadex G 25 » (5,5 × 90 cm) équilibrée avec le tampon acétate de pyridinium 0,1 M, pH 5,0. Volume des fractions : 20 ml. Dosage colorimétrique au biuret à 330 mμ sur des prises de 0,3 ml de chaque fraction (J. Goa, *Scand. J. Clin. Lab. Inv.*, 5, 1953, p. 218; A. V. Schally et R. Guillemin, *Texas Rep. Biol. Med.*, 18, 1960, p. 133).

correspond à des substances de poids moléculaire relativement élevé, non retenues sur « Sephadex G 25 »; cette activité persiste après hypophysectomie; elle est donc vraisemblablement due à l'hormone LH ou à des substances pseudo-LH présentes dans l'hypothalamus. La deuxième zone d'activité, B (fraction T 51 à T 70, *fig.* 1) correspond à des substances d'un poids moléculaire relativement peu élevé (*cf.* courbe des activités vasopressive et ocytocique, *fig.* 1). Cette fraction B (T 51-T 70) n'est plus active après hypophysectomie, dans les conditions ([7]) où la réponse à l'hormone LH est identique chez l'hypophysectomisé à ce qu'elle est chez l'animal normal. L'activité de la fraction B est stable à la chaleur (95°C, 15 mn, pH 7,0), détruite partiellement par hydrolyse trypsique (pH 8, 28°C, 24 h, rapport S/E = 75), totalement par hydrolyse pepsique (pH 3,0, 28°C, 24 h,

rapport S/E = 75). Ces résultats permettent de conclure que les substances polypeptidiques présentes dans cette fraction B agissent par stimulation de la sécrétion endogène de l'hormone LH. La fraction B contient donc l'activité LRF présente dans l'extrait hypothalamique de départ et nous l'appellerons la fraction LRF. Aucune activité LRF n'a été trouvée dans les extraits du cortex cérébral.

En vue d'en poursuivre la purification, la fraction LRF provenant de la colonne de « Sephadex » a été lyophylisée et appliquée sur une colonne de CMC (cf. *supra* et *fig.* 2). L'activité LRF se retrouve dans les tubes 95 à 115 (*fig.* 2); la vasopressine est éluée après application du gradient 1 M

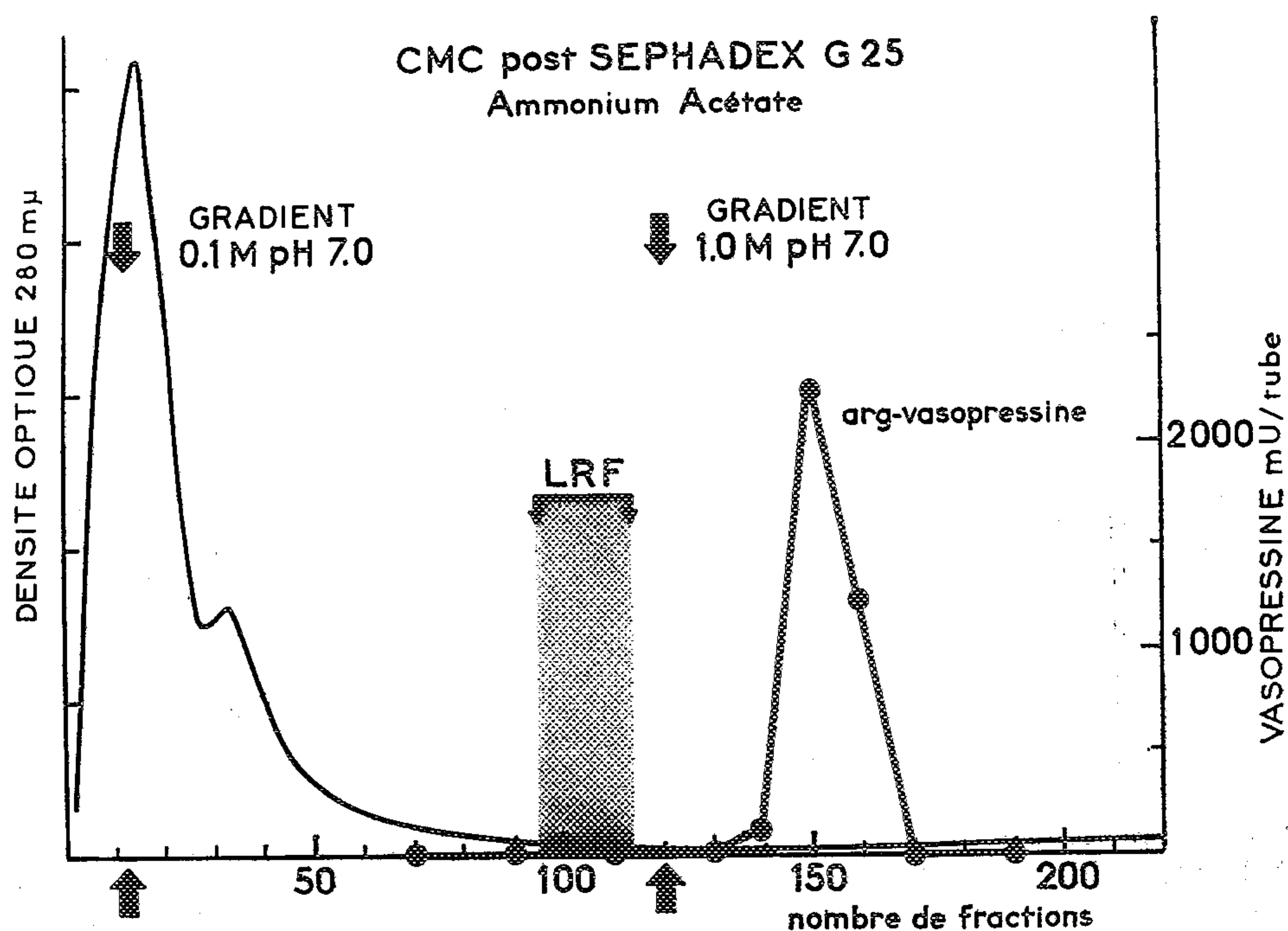


Fig. 2. — Chromatographie de la fraction LRF après « Sephadex G 25 » sur une colonne de CMC (1,3 × 47,0 cm) équilibrée avec le tampon acétate d'ammonium 0,01 M, pH 4,5. Gradient acétate d'ammonium 0,1 M, pH 7,0 installé au tube 22 (flacon mélangeur : 500 ml). Gradient acétate d'ammonium 1,0 M, pH 7,0 au tube 129; 200 fractions de 5 ml; débit : 15 ml/h.

(tubes 145 à 160). Les doses injectées de la fraction LRF après chromatographie sur CMC sont de l'ordre de 50 μg (poids sec), par animal. 50 μg de cette préparation purifiée de LRF injectée dans la veine jugulaire chez le Rat à ovulation spontanée bloquée par lésion stéréotaxique de l'hypothalamus ventral ont produit régulièrement la ponte ovulaire et la formation de corps jaunes (en collaboration avec R. Schiavi; ces résultats seront publiés en détail dans un autre travail).

Les coefficients de mobilité respectifs de vasopressine, ocytocine, α-MSH, β-MSH, LH et LRF sur Sephadex G 25 et sur CMC (cf. *fig.* 1 et 2) sont en accord avec notre conclusion antérieure ([3]) que la substance LRF est

différente de ces diverses hormones. De par leur comportement sur le gel « Sephadex », il semble aussi probable que LRF et TRF [4] sont deux substances différentes [8].

Dans toutes ces expériences, les résultats sont soumis à une analyse de covariance [6]. Les expériences chez l'animal hypophysectomisé sont effectuées dans des conditions de sensibilité à l'hormone LH rapportées dans [7]. La signification statistique des différences d'avec les groupes de contrôle est assurée par le test *t* pour comparaisons multiples de Dunnett. Tous ces calculs sont effectués sur un ordinateur électronique [*voir* [8]].

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) *Histophysiologie du complexe hypothalamo-hypophysaire*, Paris 1961, (dactyl) (*Séminaires du Collège de France, Chaire d'Histophysiologie*, n° 1, p. 350).

(2) *Symposium on Brain Gonad Relationships*, (*XXIIe Congrès international de Physiologie*, Leide, 3, 1962, p. 605-658).

(3) R. Courrier, R. Guillemin, M. Jutisz, E. Sakiz et P. Aschheim, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 922.

(4) R. Guillemin, E. Yamazaki, M. Jutisz et E. Sakiz, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1018.

(5) A. F. Parlow, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 402.

(6) E. Sakiz et R. Guillemin, *Endocrinology*, 1963, (sous presse).

(7) R. Guillemin et E. Sakiz, *Endocrinology*, 1963, (sous presse).

(8) E. Sakiz et R. Guillemin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3743.

(9) Ces travaux ont été subventionnés par des fonds de recherches provenant du C.N.R.S., du Population Council, Rockefeller Institute et du Ministère américain de la Santé (U. S. P. H. n° A-5534).

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

BIOLOGIE. — *Les Fourmis* (Formica rufa) *indicateurs possibles des retombées radioactives.* Note (*) de MM. **Rémy Chauvin**, **Guy Courtois** et **François Anguenot**, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours de recherches sur le marquage des *Formica polyctena* par les traceurs radioactifs, nous avons eu, en 1961, l'occasion de mesurer au scintillomètre, le bruit de fond de toutes les fourmilières, et notamment de celles de *Formica rufa* qui se trouvaient à proximité. Le bruit de fond était très légèrement supérieur à celui du sol ambiant, mais la différence était trop faible pour nous permettre des conclusions bien nettes. Nous avons pu montrer toutefois (Courtois) qu'il s'agissait de potassium à des concentrations assez analogues à celles qu'on trouve d'habitude chez les Insectes (présence de ^{40}K, radioélément naturel).

Mais en 1962, au cours d'expériences similaires la mesure du bruit de fond (24 juillet 1962) sur dix fourmilières de *Formica rufa* situées dans un bois près de Saint-Lucien (Eure-et-Loir) a donné des résultats plus étranges.

1. Relevés des bruits de fond. — Les bruits de fond ont été relevés à l'aide de deux scintillateurs portatifs SPP 2, à 1 m de la fourmilière et sur la fourmilière elle-même (*cf.* Tableau I ci-après, résultats exprimés en coups par seconde).

Tableau I.

Date et heure.	Fourmilière.	Détecteur SPP 2, n° 3 (Lecomte). Sur la fourmi.	A 1 m.	Détecteur SPP 2, n° 023 (Courtois). Sur la fourmi.	A 1 m.	Observations.
24 juil., 19 h...	D	60	35	67	42	I, désertée depuis 1 mois
	H	55	32	67	42	
	I	25	25	38	38	
	NF	48	30	–	–	NF, nouvelle fourmilière, fille, près de I
	J	52	28	65	45	
	K	55	25	70	45	
25 juil., 9 h....	O	–	–	78/75	58	Pour O et M, le deuxième nombre dans la colonne 1 indique la lecture obtenue avec le détecteur profondément enfoncé dans la fourmilière
	E	–	–	75	55	
	K'	–	–	65	45	
	M	–	–	82/68	55	
	F	–	–	73	45	
	G	–	–	70	43	

Dès ces premières mesures, deux conclusions qui nous paraissent indiscutables, peuvent être émises.

Accroissement général du bruit de fond sur toutes les fourmilières de 20 à 25 coups, relevé *avant tout marquage*. La déviation standard σ de la lecture étant de l'ordre de 1 coup, le phénomène est indiscutable.

N. B. — En 1960 et 1961, cet accroissement était seulement de l'ordre de 1 coup qui avait été attribué au ^{40}K.

La radioactivité se trouve dans les fourmis, et non dans les matériaux, car la fourmilière I, désertée, ne présente pas cet accroissement : elle est d'ailleurs la seule.

A la suite de quoi :

a. Un premier prélèvement de 25 g de fourmis a été effectué le 26 juillet au matin et compté sur un ensemble à scintillation Edith [déjà décrit dans Chauvin, Lecomte et Courtois (1)].

Tube sans fourmis.............	299 coups/mn	(comptés sur 30 mn)
Tube avec fourmis.............	342 »	» 100 »
Signal dû aux fourmis..........	43 »	(σ = 3,5 coups/mn)

Donc activité également *indiscutable*.

b. Un prélèvement ultérieur de 880 g de fourmis, soit environ 1 million de fourmis, a été effectué et passé au spectrographe γ (60 canaux), du Groupe médical de Saclay (cercueil humain).

2. Étude des spectres. — A l'examen γ spectrométrique précédent, nous avons décelé dans les fourmis :

— un pic à 780 + 20 keV;

— un pic aux alentours de 140 keV;

— un léger pic entre les deux, aux alentours de 500 keV.

Après comparaison avec des étalons, ces trois pics ont été attribués :

— *le pic de* 760 keV à la filiation ^{95}(Zr + Nb) (zirconium-niobium) :

^{95}Zr : période de 65 jours, émetteur γ de 754 et 720 keV, donne par décroissance : le ^{95}Nb, période de 37 jours, émetteur γ de 770 keV;

— *le pic de* 140 keV au ^{141}Ce :

^{141}Ce : période de 33,1 jours, émetteur γ de 142 keV;

— *le pic de* 500 keV au ^{103}Ru :

^{103}Ru : periode de 40 jours, γ à 90 % de 495 keV.

Il apparaît également un très léger pic de 1,46 MeV, dû au ^{40}K.

3. Études de décroissance. — *a. Faites sur les nouveaux relevés de signal des fourmilières le* 8 *septembre* 1962.

Les résultats du tableau II conduisent à une période apparente de 38 jours.

Si l'on considère la colonie comme un seul individu, la période du radioélément nécessite la connaissance de la période biologique inconnue, de la colonie.

TABLEAU II.

Résultats du 8 septembre 1962. Détecteur SPP 2, n° 023.

Fourmilière.	Sur la fourmi.	A 1 m.	Signal du 8 septembre.	Signal du 25 juin.
D	56	48	8	25
E	56	47	9	20
H	62	43	19	25
NF (*)	57	44	13	18
J	57	45	12	20
K (*)	68	43	–	–
K' (*)	62	42	–	–
M	58	45	13	–
C	52	45	7	27
F	57	42	15	28
G	54	47	7	27
O	73	67	6	20
	Moyenne		10,9	23,5

(*) Résultats éliminés à cause d'éventuelles, mais peu probables, contaminations restantes après un marquage à l'or.

Il s'ensuit que la période réelle du radioélément est supérieure à la période apparente.

$$T \text{ réel} > 38 \text{ jours.}$$

b. Faites sur les rapports des surfaces des pics sous le 780 keV *des spectres des* 3 *aout et* 14 *septembre obtenus.*

Ceci conduit à une période de 75 à 80 jours à rapprocher de la période de 65 jours du $^{95}(Zr + Nb)$.

Les erreurs de mesures sont dues essentiellement à des variations de géométrie et d'électronique, et peuvent atteindre environ 20 %.

4. ORDRE DE GRANDEUR DES ACTIVITÉS TROUVÉES. — Si l'on admet une efficacité de détection de 0,35, comprenant le facteur géométrique, il est possible d'évaluer les activités trouvées.

La surface du pic du $^{95}(Zr + Nb)$, le 2 août 1962, était de 2 800 coups en 15 mn, correspondant à n_s désintégrations par seconde :

$$n_s = \frac{2\,800}{0,3 \times 60 \times 15} = 10 \text{ coups par } 800 \text{ g},$$

soit en unité d'activité :

$$\frac{10}{0,8} \times \frac{1}{3,7 \cdot 10^{10}} = 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ Ci par kilogramme pour le seul } ^{95}(Zr + Nb).$$

Ces nombres sont considérables, si on les compare à ceux trouvés dans la littérature, par exemple : Labeyrie estime la concentration *dans l'air* en produit de fission à $5 \cdot 10^{-12}$ Ci/m³ (Rapport C. E. A. n° 1499).

CONCLUSION BIOLOGIQUE. — Le mécanisme par lequel les fourmis fixent les retombées, paraît en liaison directe avec leur habitude de prélever les excréments sucrés des pucerons des arbres, ou *miellat*. Les multiples gouttelettes gluantes ainsi exposées à l'air, doivent capter une très grande quantité de poussières atmosphériques et par conséquent, celles des retombées. D'ailleurs, les gouttelettes de miellat qui tombent sur les feuilles sont récoltées aussi par les abeilles, et l'on sait depuis longtemps que le miellat d'abeilles est bien plus riche en poussières que les miels floraux (où les nectaires sont bien abrités en général, ou même au fond de cavités étroites). Il est possible aussi et même probable (d'après le Docteur Michon, renseignement oral) que la résine des conifères fixe aussi ces poussières, et que les fourmis en entraînent quelque peu au cours de leurs innombrables marches et contremarches, sur les troncs. D'autre part, le fait que les fourmilières abandonnées, ne montrent pas d'activité supérieure au bruit de fond, même quand l'abandon est très récent (c'était le cas dans notre premier prélèvement), *prouve que les fourmis ne défèquent pas à l'intérieur de la fourmilière* : on le pensait depuis longtemps, mais nous croyons que pour la première fois, la démonstration en est apportée dans la nature.

Quant à l'*importance des fourmis comme détecteurs des retombées*, elle reste à évaluer, par rapport aux méthodes traditionnelles de comptage du bruit de fond sur échantillons de végétaux prélevés au hasard. Nous pensons qu'il serait nécessaire pour évaluer la sensibilité de la méthode par les fourmis, de suivre comparativement dans la fourmilière, l'histoire d'une retombée, par comparaison avec les méthodes classiques.

(*) Séance du 2 janvier 1963.
(1) R. CHAUVIN, J. LECOMTE et G. COURTOIS, *Ins. Soc.*, 8, 1961, p. 99-107.

(*Station de Recherches sur l'Abeille et les Insectes sociaux, Bures-sur-Yvette;*
Section d'Application des Radioéléments, C. E. A., Saclay.)

BIOLOGIE. — *Les extraits de glandes mandibulaires des reines d'Abeilles attirent les mâles, lors du vol nuptial.* Note (*) de Mlle **Janine Pain** et M. **Friedrich Ruttner**, présentée par M. Robert Courrier.

L'un de nous [1] a étudié depuis longtemps les lipides présents dans les glandes mandibulaires des reines. Ils exercent sur les ouvrières des actions très variées : ils inhibent les ovaires [2], ils attirent puissamment les ouvrières [3], ils excitent la construction des rayons [4], ils empêchent aussi la construction des cellules royales [5]. L'une de ces substances a été isolée, et caractérisée par Barbier [6] et Butler [7] : c'est l'acide céto-9 décène-2-trans oïque. Son action est assez limitée : il n'attire pas les ouvrières [8], il n'inhibe pas leurs ovaires [9], il n'excite pas la construction des rayons [4]. Il se borne à inhiber seulement les cellules royales.

Gary [10] ayant affirmé que l'acide céto-9 décène-2-trans oïque, (*phérormone I*) attirait à lui seul, les mâles vers la reine, au cours du vol nuptial, nous avons voulu vérifier une assertion qui nous semblait, *a priori*, assez étonnante, connaissant l'absense de pouvoir attractif de cet acide vis-à-vis des ouvrières.

Description de la technique. — D'après Ruttner [11], les mâles sont attirés par la reine lorsque celle-ci atteint une altitude de 12 m : les mâles étant d'abord excités par le mouvement, puis par l'odeur.

Les essais ont eu lieu à Lunz-am-See, en Autriche, dans le courant du mois d'août, au cours des journées les plus chaudes, entre 13 et 15 h au moment de la plus grande sortie des mâles. A cause de la saison tardive, leur nombre n'était plus aussi important qu'au mois de juin et juillet.

Le dispositif expérimental comprenait une série de ballons en matière plastique de 1,30 m de hauteur et de 60 cm de diamètre. Ces ballons étaient gonflés avec de l'hydrogène et maintenus au sol par un fil souple de nylon de 15 m de long, fixé et enroulé sur un axe-support en bois. Ainsi les ballons étaient libres de se mouvoir facilement autour de cet axe. Pensant nous rapprocher davantage des conditions naturelles, nous avons préféré cette méthode qui utilise un fil souple, à celle de l'emploi de tiges rigides, limitant trop, à notre avis, le déplacement des ballons.

A ceux-ci ont été accrochés par un fil de 50 cm, soit des reines vivantes, vierges ou fécondes, soit des leurres constitués en mousse de plastique, ayant à peu près les dimensions d'une reine.

Le dispositif d'attache des reines a été réalisé par l'un de nous [12] de la manière suivante :

Au moyen d'un vernis, une boucle de fil de nylon fin était collée sur le thorax des reines, dans le sillon séparant le scutum du scutellum. Après un séchage rapide, les reines ainsi traitées retournaient dans leur ruchette jusqu'au moment de leur prélèvement. Il était alors facile de les attacher

par un deuxième fil de nylon relié au ballon. Au cours des expériences, dès que les reines présentaient des signes de fatigue (au bout de 30 à 50 mn), elles étaient remplacées par des sujets neufs. Les mâles étaient attirés dès que les reines atteignaient une hauteur de 6 à 15 m au-dessus du sol. Mais nous avons pu progressivement diminuer cette hauteur jusqu'à 1 m en descendant lentement les ballons. A cette distance, les mâles ne restent que peu de temps auprès des reines et regagnent brusquement les hauteurs délaissées.

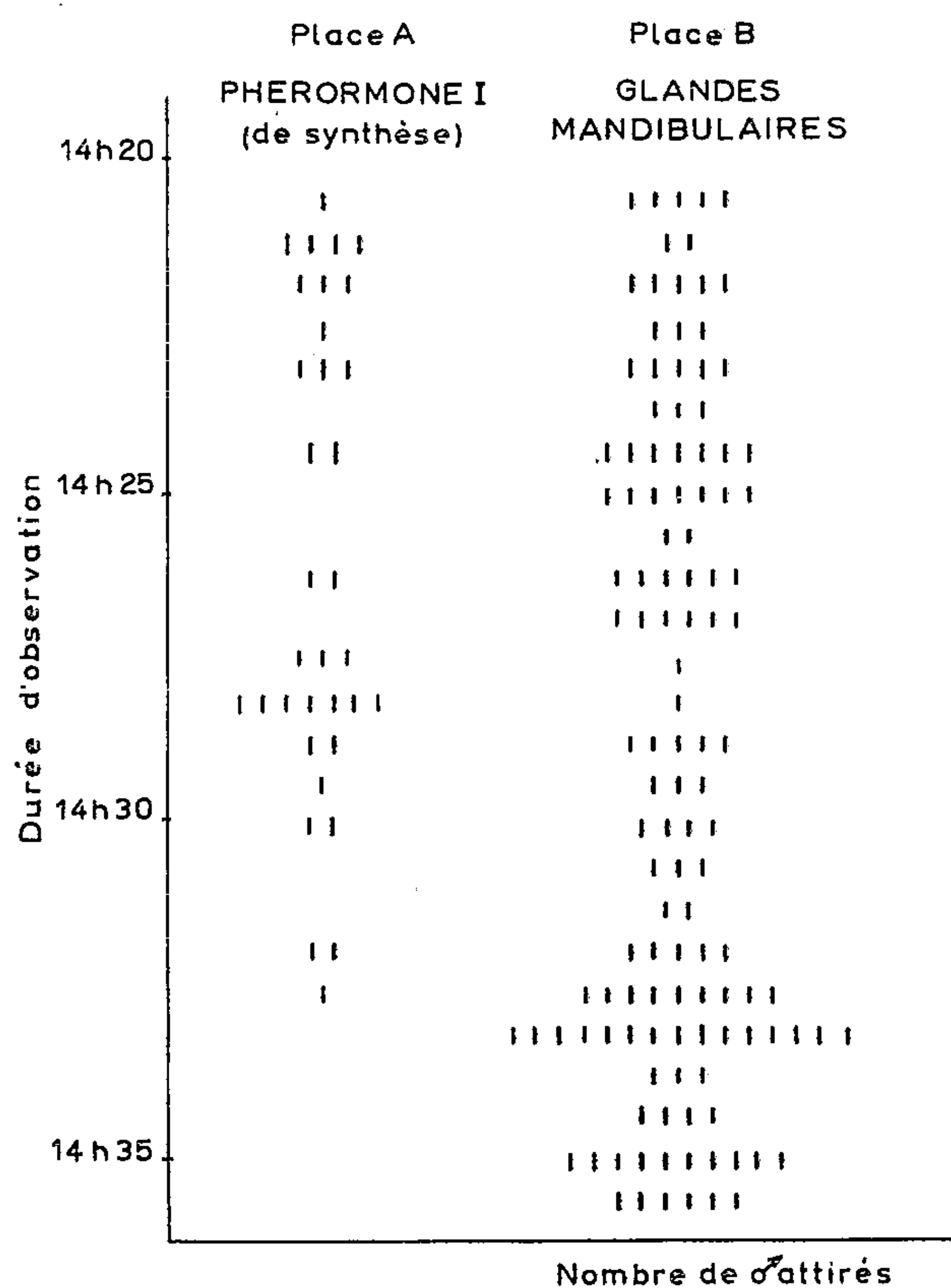


Fig. 1.

Les leurres ont été imbibés soit d'éther distillé, soit d'extraits éthérés de glandes mandibulaires de reines fécondes attractives ou de phérormone I de synthèse (acide céto-9 décène-2-trans oïque) ([6]).

Au début de ces observations, les reines ou les leurres n'étaient pas mis en compétition. Par la suite, les ballons furent groupés par deux, pour vérifier le choix des mâles entre les reines, ou entre les leurres imbibés ou non de substances royales. Les observations se font à la jumelle. Elles permettent de compter le nombre de mâles attirés et maintenus par ces leurres.

Il est absolument indispensable d'utiliser à chaque série d'essais des *ballons et des fils de nylon neufs* ou n'ayant pas servi depuis plusieurs jours. En effet, il apparaît que les mâles viennent prospecter et entourer pour

quelques instants des leurres témoins lorsque ceux-ci ont été accrochés à des ballons ayant porté des reines attractives.

Les résultats peuvent se grouper en deux séries d'essais :

1° Ceux où il n'y a pas eu de compétition entre les ballons.

Pour chacun, on note ici le nombre maximal de mâles attirés.

♀ féconde A : un essaim de ♂ maintenu;

♀ vierge âgée B : un essaim (+ signe de fécondation);

♀ vierge âgée C : 5 ♂ attirés et maintenus;

♀ vierge âgée D : un essaim de ♂ maintenu;

Extrait éthéré de contrôle : 1 à 2 ♂ attirés non maintenus;

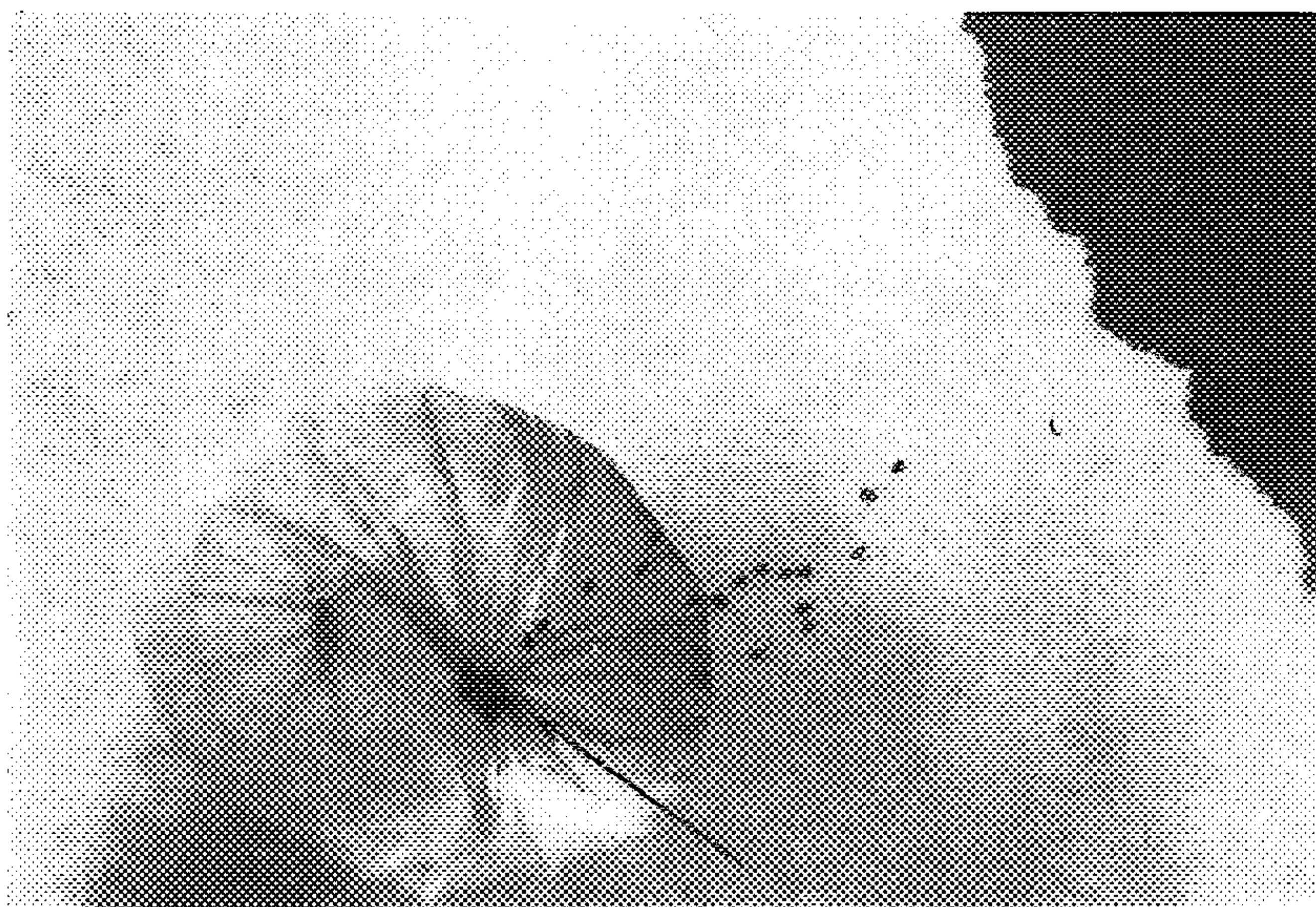


Fig. 2.

Extrait de six glandes mandibulaires de reines fécondes : 8 ♂ attirés maintenus;

Extrait de deux glandes mandibulaires de reines fécondes âgées : un essaim de ♂ maintenu;

Extrait de phérormone I (1,14 mg) de synthèse : un essaim de ♂ maintenu;

Extrait ovarien de 3 ♀ fécondes : 1 à 2 ♂ attirés non maintenus.

Remarque. — La reine féconde attire autant que les reines vierges B et D, de même l'extrait de synthèse comparé à l'extrait naturel de glandes mandibulaires royales.

2° Ceux où il y a eu compétition entre deux ballons.

Nous avons comparé des reines entre elles, de la phérormone naturelle et de synthèse, des extraits de synthèse en présence de leurres témoins imbibés du solvant de contrôle. Au cours de chaque essai, les emplacements étaient inversés de façon à éviter l'accoutumance des ♂ à une place déterminée.

Une représentation graphique est donnée ici figure 1 de la compétition, entre deux leurres imbibés, l'un d'un extrait synthétique (1 mg), l'autre d'un extrait de quatre glandes mandibulaires de ♀ fécondes. Le nuage de points figure le nombre de ♂ observés autour de chacun d'eux.

Dans ce cas, on *constate une attraction beaucoup plus grande des mâles vers l'extrait total de glandes mandibulaires royales*. L'inversion des emplacements, extrait de synthèse en B, donne les mêmes résultats, analysés suivant une représentation graphique identique.

La photo ci-jointe figure 2 montre l'essaim de mâles attirés par un leurre imbibé d'extrait de glandes mandibulaires royales. La flèche indique la position du leurre.

En ce qui concerne les compétitions entre reine féconde et reine vierge, nous avons noté que la première attirait plus rapidement et maintenait un essaim de ♂ plus important que la deuxième.

D'autre part, le comportement des mâles envers les substances royales ne peut s'effectuer que s'ils se trouvent à un certain stade physiologique dépendant probablement des modalités de vol et de température, car les expériences en laboratoire, utilisant des méthodes différentes ([13]), n'ont jamais été concluantes.

Il est également intéressant de signaler, après observations, que les mâles se déplacent d'autant plus vite vers un emplacement lorsque dans celui-ci des leurres attractifs ont été exposés fréquemment.

Conclusion. — *En résumé*, les résultats de Gary se trouvent vérifiés, mais nous insisterions volontiers, plus encore qu'il ne l'a fait, sur l'attraction des mâles par les glandes mandibulaires; *elle surpasse de beaucoup le pouvoir d'attraction de la phérormone de synthèse*. L'importance des substances autres que cette phérormone et présentes aussi dans ces glandes, se trouve une fois de plus confirmée.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

([1]) J. PAIN, *Thèse*, Paris, 1961, 103 pages.
([2]) J. PAIN, *Insectes sociaux*, 3, n° 1, 1956, p. 199.
([3]) J. PAIN, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 670.
([4]) R. CHAUVIN, R. DARCHEN et J. PAIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1135.
([5]) C. G. BUTLER et D. A. GIBBONS, *J. Inst. Physiol.*, 2, 1958, p. 61.
([6]) M. BARBIER, E. LEDERER et T. NOMURA, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1133.
([7]) C. G. BUTLER, R. K. CALLOW et N. C. JOHNSTON, *Nature*, 184, 1959, p. 1871.
([8]) M. BARBIER et J. PAIN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3740.
([9]) J. PAIN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2316.
([10]) N. E. GARY, *Science*, 136, 1962, p. 773.
([11]) F. RUTTNER, *Z. Vergl. Physiol.*, 39, 1957, p. 577.
([12]) F. RUTTNER, *Bundesanstalt für Bienenkunde*, Lunz-am-See, N. Ö., Autriche.
([13]) J. PAIN, XI[ième] *Inter. Kongr. Entom. Wien*, n° 2, 1962, p. 507.

(Station de Recherches sur l'Abeille et les Insectes sociaux Bures-sur-Yvette, Seine-et-Oise, France et *Bundesanstalt für Bienenkunde, Lunz-am-See, N. Ö., Autriche.)*

BIOPHYSIQUE. — *Détection, sur le tryptophane, d'une configuration radicalaire de faible énergie* [1]. Note [*] de MM. **Pierre Douzou** et **Marius Ptak**, présentée par M. Francis Perrin.

Les auteurs décrivent l'existence et quelques caractéristiques d'un signal de résonance paramagnétique électronique obtenu sur le tryptophane préalablement optiquement excité et désactivé.

Nous essayons actuellement de repérer, sur les constituants isolés des bio-polymères, des configurations moléculaires différentes de celles qui détiennent encore le photon qui les a engendrées, et de celles que la désactivation a portées sous une forme isomère ou tautomère de la forme normale.

Les configurations supposées seraient métastables, ne détiendraient qu'une fraction du photon initialement absorbé, et notre espoir serait qu'alors un quantum thermique de même valeur puisse, à son tour, en engendrer de semblables. Une telle éventualité serait enfin conforme aux possibilités de l'énergétique biochimique.

Une étude préliminaire de l'excitation et de la désactivation optiques aux basses températures de composés amino-acides nous a orientés vers cette recherche, par la singularité des résultats obtenus [2]. Aussitôt, nous avons résolu de mettre en œuvre les moyens optiques, électriques et magnétiques capables de repérer avec certitude toute configuration moléculaire, par les transitions électroniques auxquelles elle donne lieu et par ses caractéristiques structurales (dipolaire, radicalaire).

Nous sommes en mesure de donner les premiers résultats de ce travail. il est consacré aux molécules du composé tryptophane racémique, expérimentées par la technique de résonance paramagnétique électronique.

Le tryptophane est électroniquement excitable au moyen de la radiation 3 650 Å d'un arc au mercure. Il émet alors, à 77°K (et même au-delà) une luminescence différée dont la cinétique peut être établie avec précision [2]. On peut procéder à ces observations sur des poudres microcristallines, ou mieux encore, sur des solutions 10^{-4} M dans le mélange ternaire éther-penthane-alcool (EPA).

Nos échantillons sont contenus dans des sondes de quartz scellées après dégazage et placées dans la cavité d'un spectromètre Varian 100 kc. Cette cavité est équipée d'un dispositif à température variable et munie d'une fenêtre d'irradiation.

Ainsi portées à 77°K, les sondes sont soumises à l'excitation optique dont la durée n'excède pas 5 mn. A l'issue de cette excitation et de la désactivation radiative dont on connaît la période, on observe un signal de résonance thermolabile et totalement réversible.

Les solutions de tryptophane dans l'EPA congèlent, on le sait, sans cristalliser. On a vérifié que le solvant seul ne produisait aucun signal de résonance après l'excitation optique. Durant la désactivation radiative du

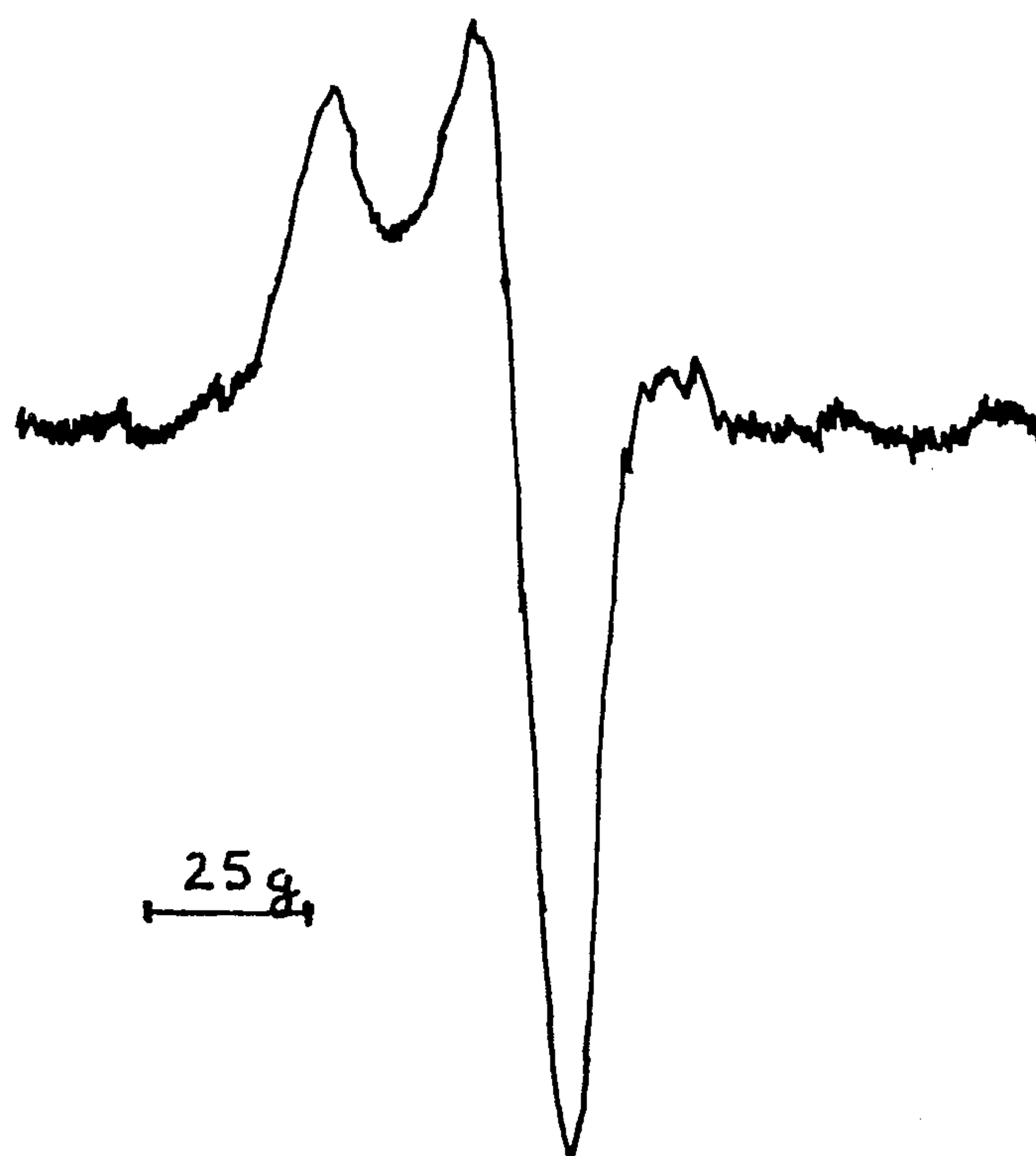


Fig. 1. — Signal de R. P.E. du tryptophane préalablement irradié à 77°K.

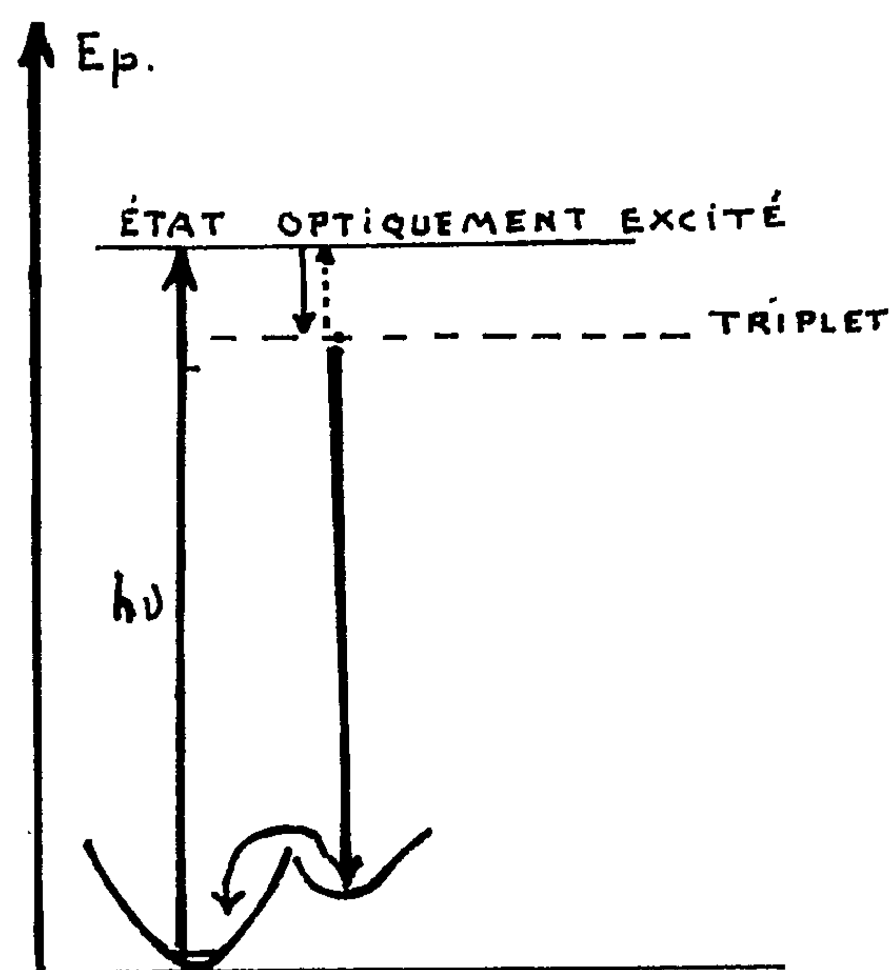


Fig. 2.

tryptophane, on observe une augmentation de l'intensité du signal engendré au cours de l'excitation. A l'issue de la désactivation radiative et à 77°K, l'intensité du signal demeure constante. Une élévation de température provoque sa disparition. On peut ensuite reprendre l'expérimentation déjà décrite.

La figure 1 reproduit un signal de résonance paramagnétique électronique obtenu dans les conditions précédentes sur une solution de tryptophane à l'issue d'une excitation optique de cinq minutes à la température de l'azote liquide.

Il suffit, comme on l'a dit, de procéder à un réchauffement de ces solutions pour que disparaisse le signal. Dans ces conditions, les échantillons n'émettent aucune luminescence entre 3 000 et 7 000 Å. Nous en concluons que les configurations responsables du signal de résonance détiennent l'énergie requise sous forme thermique (vibrationnelle). Cette conclusion est illustrée par la figure 2.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) Travail effectué grâce au concours du Service de Santé des Armées et en exécution d'une convention de recherches de la Délégation générale à la Recherche Scientifique et Technique.

(2) P. DOUZOU et J. C. FRANCQ, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 578-583.

(*Laboratoire de Biophysique, Muséum National d'Histoire naturelle,* 61, *rue Buffon, Paris,* 5e.)

RADIOBIOLOGIE. — *Modification de la radiosensibilité d'une souche tumorale après irradiation.* Note (*) de MM. **Edmond Malaise**, **Maurice Tubiana** et **Georges Barski**, présentée par M. Léon Binet.

La radiosensibilité d'une tumeur expérimentale de la Souris peut être évaluée par l'action des radiations sur sa vitesse de croissance. Selon ce critère, la radiosensibilité des tumeurs obtenues à partir d'une souche cellulaire issue d'une récidive tumorale post-irradiation s'est révélée diminuée par rapport à celle des tumeurs obtenues avec la souche cellulaire primitive. Ceci suggère que des souches cellulaires radiorésistantes peuvent apparaître au sein de tumeurs irradiées.

L'apparition d'une radiorésistance acquise de tumeurs expérimentales a été observée par certain auteurs, mais elle était liée à des facteurs extra-cellulaires [1]. D'autres auteurs ont signalé l'apparition de cellules plus radiorésistantes dans des cultures cellulaires irradiées *in vitro* [[2], [3]]. Par contre, la radiosensibilité des cellules de Mammifères n'a jamais paru être modifiée par une irradiation antérieure effectuée *in vivo* [[4],[5]]. Cependant, ces derniers travaux n'ont pas été réalisés dans les conditions très particulières propres à la radiothérapie clinique, qui déterminent une sélection importante au niveau cellulaire. Il nous a donc paru intéressant de nous placer dans des conditions expérimentales aussi voisines que possible de la radiothérapie.

Technique. — L'injection sous-cutanée de 10^6 cellules de la souche tumorale N_1 (NCTC, clone 2472) [[6], [7]] détermine l'apparition d'une tumeur dont le développement reste local et entraîne la mort de l'animal.

Les constantes d'irradiation sont les suivantes : 220 kV, CDA : 0,5 mm Cu, débit : 120 r/mn, champ : $1{,}5 \times 1{,}5$ cm. Les tumeurs ont subi quatre irradiations de 500 rads chacune, étalées sur une période de 17 jours.

Deux critères de radiosensibilité ont été retenus : la croissance tumorale appréciée par la mesure bi-hebdomadaire du diamètre moyen accessible et la survie.

60 animaux sont inoculés. 40 d'entre eux subissent une irradiation au niveau de la tumeur. Parmi celles-ci, deux disparaissent puis récidivent. L'une des tumeurs récidivantes est remise en culture : cette souche est appelée N_1RX. Six mois plus tard, les caractères de la souche N_1 sont comparés à ceux de la souche N_1RX : 30 souris reçoivent la tumeur N_1 et 20 d'entre elles sont irradiées ; 30 autres souris reçoivent la tumeur N_1RX parmi lesquelles 20 sont irradiées.

Résultats. — 1° L'irradiation de la tumeur N_1 diminue ($p = 0{,}001$) la dimension des tumeurs au 25e jour. Elle allonge la survie des animaux ($p = 0{,}001$) (tableau I). Le coefficient de corrélation entre la réduction de la croissance tumorale et la prolongation de la survie est élevé (0,80). Parmi les 40 tumeurs irradiées dans le premier groupe, deux disparaissent

définitivement et deux autres transitoirement; la croissance des autres est plus ou moins ralentie.

2° On observe des effets analogues chez des souris inoculées six mois plus tard avec des cellules de la même souche N_1 maintenues en culture (colonnes 1-2 et 3-4, tableau I).

3° Chez des souris non irradiées, la croissance de la tumeur N_1RX et la survie ne diffèrent pas significativement de celles de la tumeur N_1 (tableau I et *fig.* 2).

4° La réduction de la croissance des tumeurs N_1RX irradiée est plus faible ($p = 0{,}0001$) que celle des tumeurs N_1. De même, la prolongation de la survie est moins importante (colonnes 2, 4 et 6 du tableau I et *fig.* 2).

TABLEAU I.

	Souche N_1 (60 souris) (juin 1961).		Souche N_1 (30 souris) (décembre 1961).		Souche N_1 RX (30 souris) (décembre 1961).	
	Témoins (20 souris).	Irradiées (40 souris).	Témoins (10 souris).	Irradiées (20 souris).	Témoins (10 souris).	Irradiées (20 souris).
Survie en jours :						
Moyenne.........	36,5	50,0	37,6	50,5	35,4	40,8
Écart type........	1,95	2,59	2,81	2,88	3,12	2,61
Dimension de la tumeur au 25ᵉ jour (mm) :						
Moyenne.........	19,8	8,0	19,1	7,6	19,1	12,9
Écart type........	1,65	1,04	1,55	1,11	2,70	0,90

Discussion. — 1° Le critère de croissance tumorale paraît pouvoir être admis car : *a.* les courbes de croissance individuelles sont régulières (*fig.* 1); *b.* les résultats sont reproductibles à six mois d'intervalle.

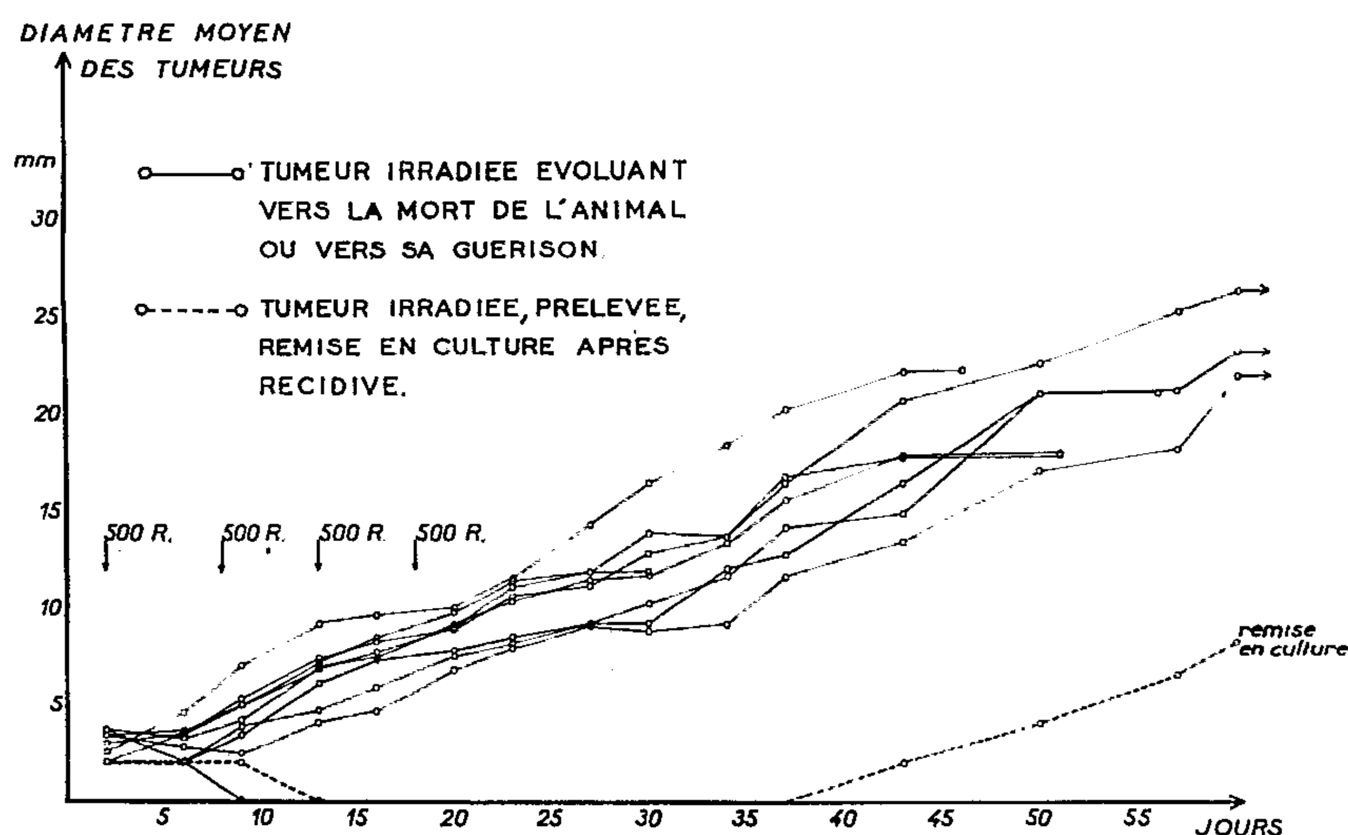


Fig. 1. — Courbes de croissance individuelles de 10 tumeurs irradiées. Chaque point représente la moyenne de la valeur du petit et du grand diamètre de chaque tumeur. Parmi ce groupe de tumeurs appartenant aux 10 animaux d'une même cage, on observe à la suite de l'irradiation, la disparition transitoire d'une tumeur et la disparition définitive d'une autre. Les autres poursuivent leur croissance jusqu'à la mort de l'animal.

Ceci met en évidence la stabilité du pouvoir cancéreux ([7]) et de la radiosensibilité *in vivo* de la souche N_1 cultivée.

2° Le coefficient de corrélation élevé entre la réduction de la croissance tumorale et la prolongation de la survie montre que la survie est fonction de la taille de la tumeur. Ceci s'explique sans doute par l'absence de métastases. Toutefois, la prolongation de la survie a une signification moins précise que la réduction de la taille de la tumeur. Ainsi, par exemple, la survie des animaux irradiés du groupe N_1RX n'est pas significativement prolongée tandis que les tumeurs au 25e jour sont significativement plus petites dans ce groupe que dans celui des témoins. La prolongation de la survie n'est sans doute qu'une conséquence indirecte de la radiosensibilité tumorale.

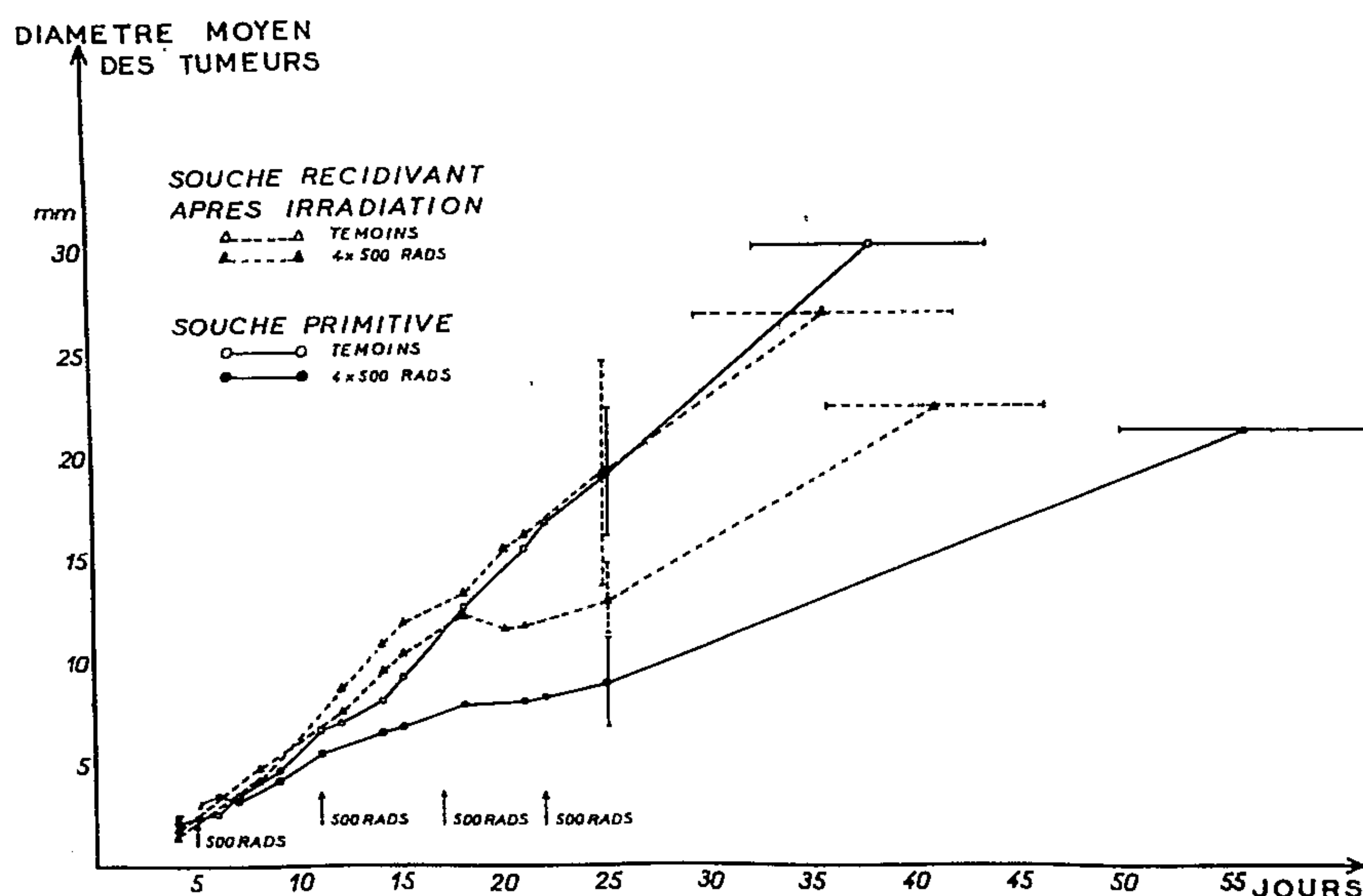


Fig. 2. — Courbes de croissance de tumeurs N_1 et de tumeurs N_1 RX (exp. décembre 1961). Les deux courbes supérieures correspondent aux tumeurs témoins : chacune représente la moyenne des dimensions de 10 tumeurs. Les deux courbes inférieures correspondent aux tumeurs irradiées : chacune représente la moyenne des dimensions de 20 tumeurs. La dimension moyenne au 25e jour et la survie sont significativement différentes chez les animaux irradiés ayant reçu la tumeur N_1 par rapport à ceux qui ont reçu la tumeur N_1 RX.

3° La croissance tumorale n'a d'intérêt que dans la mesure où elle reflète l'évolution du nombre total de cellules, ce qui semble bien être le cas puisque l'examen histologique montre que : *a*. la dimension des cellules ainsi que leur forme ne changent pas de façon significative tout au long de l'évolution de la tumeur, que celle-ci soit irradiée ou non; *b*. on ne trouve jamais qu'une faible proportion de tissu conjonctif au sein de la tumeur; *c*. la peau en face de la tumeur garde, sauf tardivement, une épaisseur constante; *d*. la nécrose massive et l'œdème sont d'apparition tardive et n'influencent donc guère les dimensions moyennes au 25e jour.

4° Une réduction de la taille des tumeurs irradiées, donc du nombre de cellules, peut résulter de deux phénomènes : suppression de la capacité de reproduction cellulaire ou retard de la mitose. Le premier seul entre en ligne de compte lorsqu'il s'agit de définir la radiosensibilité d'une souche tumorale; on ne peut invoquer que lui pour expliquer une nette régression du volume tumoral ou la disparition de la tumeur. Le retard de la division est vraisemblablement secondaire dans l'interprétation de nos courbes mais ceci mériterait d'être vérifié par des tests quantitatifs de survie cellulaire.

5° La radiorésistance acquise est sans doute liée à une modification cellulaire puisque la souche récidivante garde en culture ses nouvelles propriétés. Cette radiorésistance est vraisemblablement due à l'irradiation. Rappelons que plusieurs auteurs ont observé des modifications du caryotype après irradiation [(3), (8)]. Cependant, comme notre expérience ne porte que sur une souche tumorale, il serait prématuré d'établir une relation causale systématique entre l'irradiation et la radiorésistance acquise. Des expériences avec d'autres souches cellulaires obtenues dans des conditions semblables sont indispensables pour confirmer cette notion.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) C. M. Nice, *Amer J. Rœntgenol.*, 78, 1957, p. 831.
(2) J. F. Whitfield et R. H. Rixon, *Exp. Cell. Res.*, 19, 1960, p. 531.
(3) P. O. W. Rhynas et H. B. Newcombe, *Exp. Cell. Res.*, 21, 1960, p. 326.
(4) A. D. Conger et L. H. Luippold, *Cancer Res.*, 17, 1957, p. 897.
(5) H. B. Hewitt et C. W. Wilson, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 95, 1961, p. 818.
(6) K. K. Sanford, G. D. Likely et W. R. Earle, *J. Nat. Cancer Inst.*, 15, 1954, p. 1954.
(7) G. Barski, J. L. Biedler et Fr. Cornefert, *J. Nat. Cancer Inst.*, 26, 1961, p. 865.
(8) M. Mizutani, Y. Ohnuki, Y. H. Nakanishi et C. M. Pomerat, *Conf. on Res. on the Radiotherapy of Cancer*, American Cancer Society, 1960.

BIOLOGIE MOLÉCULAIRE. — *Effet de l'actinomycine* D *sur la synthèse induite de la β-galactosidase et la synthèse du RNA spécifique par une fraction subcellulaire d'*Escherichia coli K 12 (¹). Note (*) de MM. **Bention Nisman**, **Jean Pelmont**, Mlle **Josette Demailly** et M. **Alexandre Yapo**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'actinomycine D inhibe la synthèse de l'acide ribonucléique dans la fraction enzymatique subcellulaire P_1 douée du pouvoir d'induction *in vitro*. Cette inhibition rend le système incapable de former des protéines, seulement si l'antibiotique est ajouté au départ.

Il a été démontré, d'une part que l'antibiotique actinomycine D inhibe spécifiquement l'activité du RNA-polymérase. Cette enzyme catalyse la transcription de l'information génétique contenue dans l'acide désoxyribonucléique (DNA) et aboutit à la formation d'un acide ribonucléique (RNA) messager, lequel est essentiel dans la synthèse des protéines [(²), (³)].

D'autre part, l'un de nous a fractionné les sphéroplastes d'*E. coli* K 12 avec la digitonine en milieu hypertonique, et a réussi à isoler une fraction subcellulaire P_1 douée du pouvoir de synthétiser des protéines inductibles en présence de l'inducteur spécifique (⁴). La formation par ce système de la β-galactosidase induite est bloquée par la désoxyribonucléase : nous avons conclu que l'induction enzymatique est liée à un phénomène de transcription du DNA par une RNA-polymérase.

Les expériences décrites plus bas démontrent sans ambiguïté qu'il en est bien ainsi.

La figure 1 montre tout d'abord que la synthèse induite de la β-galactosidase par la fraction P_1 en présence d'isopropyl-β*d*-thiogalactoside (IPTG) comme inducteur présente une phase de latence de 25-45 mn, pendant laquelle on ne peut déceler que des traces d'enzyme. Cette phase de latence pourrait s'expliquer : *a*. soit comme étant le temps nécessaire à la formation de RNA messager spécifique de la β-galactosidase; *b*. soit par l'existence d'une réaction spécifique en relation avec l'élimination d'un répresseur; *c*. soit par ces deux hypothèses à la fois.

Aussi avons-nous entrepris une série d'expériences dans lesquelles nous avons ajouté l'actinomycine D (20 μg/ml) pendant la phase de latence à partir du temps initial et après des temps variables d'incubation du système complet d'induction. Lorsque l'antibiotique a été ajouté à temps zéro, l'induction de la β-galactosidase est complètement supprimée. Lorsque l'actinomycine est ajoutée dans les autres systèmes à des temps de plus en plus éloignés du départ, la quantité d'enzyme formée augmente progressivement, jusqu'à atteindre un plateau situé entre 30 et 40 % de l'enzyme

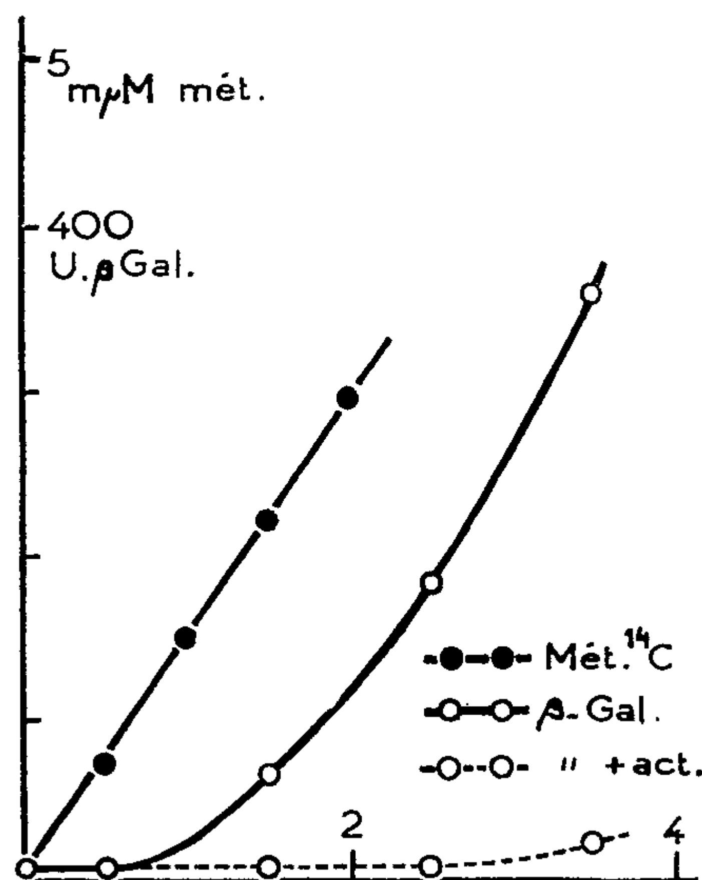


Fig. 1. — Apparition de la β-galactosidase et incorporation de la méthionine ^{14}C en fonction du temps à 37°C.

Le mélange de réaction comprend pour un volume final de 1 ml : Tris-pH 7,4, 100 μM; IPTG, 0,3 μM; phosphoénolpyruvate, 10 μM; pyruvate-kinase ; quantité transformant 1 μM d'ATP par heure; ATP, GTP, CTP, UTP, 0,05 μM chacun; Mn^{++} 3 μM; Mg^{++}, 3 μM; KCl, 200 μM; acides aminés au total 10,6 μM (mélange de tous les acides aminés en proportions représentant la composition de la β-galactosidase); fraction P_1, 100 μg de protéines associées à 12 μg d'ADN et 15 μg de RNA. Courbe inférieure : l'actinomycine D a été ajoutée à temps zéro.

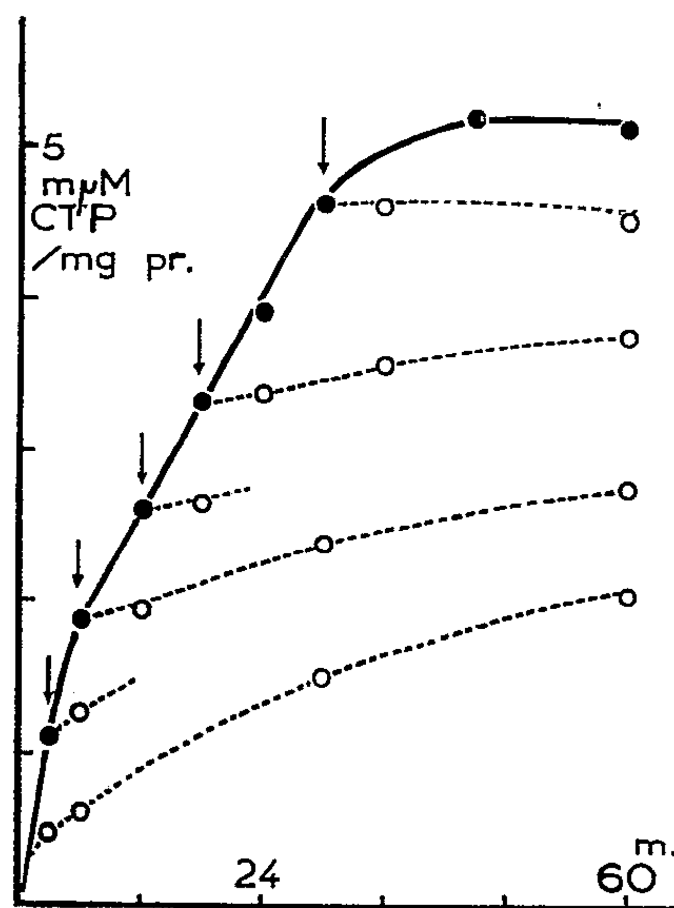


Fig. 2. — Incorporation à 30°C de CTP-α-^{32}P; effet de l'actinomycine D. Conditions similaires à celles de la figure 1. L'inhibition de la synthèse provoquée par l'antibiotique ajouté à différents temps (*flèches*) est traduite par les courbes en pointillé.

Synthèse de protéines dans la fraction P_1 aprés addition d'actinomycine D. Mêmes conditions que dans la figure 1.

formée par le système sans actinomycine. Notons que 1 mn 30 s d'incubation sans actinomycine permet déjà la synthèse ultérieure d'une quantité appréciable d'enzyme.

L'incorporation dans les protéines de la fraction P_1 des acides aminés marqués permet de faire les observations suivantes : cette incorporation est linéaire en fonction du temps; l'addition à temps zéro de l'actinomycine l'inhibe presque totalement; plus cette addition a lieu tardivement entre 0 et 40 mn, plus l'incorporation est importante. Dans les deux cas l'omission des acides aminés pendant les 30 premières minutes empêche la synthèse ultérieure des protéines.

La synthèse de RNA mesurée ici par l'incorporation des nucléosides triphosphates marqués (CTP-α-^{32}P, ATP, GTP, UTP-^{14}C) dans un produit acidoinsoluble, sensible à l'alcali et à la ribonucléase, montre les faits suivants : l'incorporation est en partie linéaire pendant 30 à 35 mn puis s'incurve vers un palier. L'actinomycine ajoutée à n'importe quel moment inhibe immédiatement 60 à 80 % de l'incorporation de chaque triphosphate, ce qui indique que 60-80 % du RNA formé par la fraction P_1 dans les conditions utilisées pourraient correspondre au produit du RNA-polymérase dépendante du DNA, le restant étant fabriqué par un autre système. La figure 2 montre l'inhibition exercée par l'antibiotique lorsqu'il est ajouté à différents moments de l'incubation.

Discussion. — Reich et coll. ([2]), Furth et coll. ([3]) ont montré que l'actinomycine se combine avec le DNA et bloque le RNA-polymérase, empêchant ainsi la transcription de l'information génétique de DNA vers le RNA. L'inhibition de l'induction de la β-galactosidase dans la fraction P_1 en présence de l'antibiotique suggère que l'induction dépend de la synthèse d'un RNA messager non préexistant; cette synthèse ne se fait plus quand l'antibiotique est ajouté au temps zéro. Un délai très court est déjà suffisant pour constater la formation du messager actif, laquelle se poursuit pendant toute la période active de la synthèse de RNA. La rapidité de la synthèse de RNA messager spécifique de la β-galactosidase dans cette fraction, ainsi que des mesures de vitesse de sédimentation de cet RNA dans un gradient de saccharose suggèrent que cet RNA est de masse moléculaire faible. Comme on n'obtient jamais, dans les systèmes inhibés par l'actinomycine, la quantité d'enzyme observée dans le témoin, même quand l'actinomycine est ajoutée à la fin de la phase active de la synthèse de RNA il est possible de conclure que cet antibiotique exerce, en outre, un effet secondaire sur une réaction essentielle à la synthèse des protéines. Enfin la nécessité quasi absolue des acides aminés pendant la phase active de la synthèse de RNA complique quelque peu la compréhension du phénomène de l'induction; on peut penser que la nature ou la stabilité du RNA formé dépend étroitement de la présence des acides aminés.

La synthèse des protéines dans la fraction subcellulaire P_1 après inhibition par l'actinomycine est uniquement dirigée par le RNA formé ou ajouté.

Synthèse de protéines dans la fraction P_1 *après addition d'actinomycine* D.

Préincubation à 30°C (Minutes d'incubation à 30°C avant actinomycine).	Unités par milligrammes de protéines de β-galactosidase formée à 37°C.			Incorporation de méthionine ^{14}C en mμM à 37°C.		
Temps d'incubation.	60.	120.	180.	60.	120.	180.
Sans actinomycine	47	160	278	1,42	3,20	4,85
+ actinomycine, 0 mn	0	0	5	0,19	0,50	0,85
» 1 mn 30 s	19	28	42	0,28	0,55	1,00
» 3 mn	18	35	52	0,55	1,22	1,41
» 6 »	19	37	61	0,56	1,41	1,89
» 12 »	26	38	70	0,85	1,60	2,16
» 24 »	26	64	94	0,87	1,70	2,45
» 36 »	40	61	95	0,83	1,89	2,82
Sans A. A., 36 »	3	7	12	0,31	0,69	0,95

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) Ce travail a bénéficié des subventions : U. S. Public Health R. G. 8764, U. S. A. F., E. O. A. R. 62-50, Convention de Biologie moléculaire 61-FR-117, et le Département de Biologie du C. E. A.

(2) E. Reich, I. H. Goldberg et Rabinowitz, *Nature*, 196, 1962, p. 743.

(3) J. J. Furth, Fred M. Kahan et J. Hurwitz, *Bioch. and Bioph. res. comm.*, 9, 1962, p. 337.

(4) B. Nisman, A. Kayser, J. Demailly et C. Genin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2619.

(*Laboratoire d'Enzymologie microbienne, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Évolution de la localisation d'un traceur fluorescent (isothiocyanate de fluorescéine) sur les structures de cellules en culture.* Note (*) de Mlle **Denise Treyer**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une diminution de la fluorescence de cellules en culture traitées, après fixation, par des sérums non immuns conjugués à l'isothiocyanate de fluorescéine a été mise en évidence dans les premiers jours suivant l'explantation; cette fluorescence disparaîtrait en quelques jours et n'existerait plus après le passage des cultures [1]. Nous avons repris l'étude de la fluorescence des cultures en traitant les cellules par des sérums non immuns conjugués à ce traceur ou par le traceur fluorescent lui-même [2].

Matériel et techniques. — Nos expériences portent sur des cultures de première explantation de rein de Singe et de rein de Veau, des subcultures rénales et des souches cellulaires (Hela, Kb, Hep II et une souche de rein de Singe). Les cellules de cortex rénal sont préparées par trypsination continue à température ordinaire, le passage des subcultures et des souches cellulaires se faisant également par trypsination. Les globulines de sérums non immuns de Poulain, de Chèvre, de Cheval, sont extraites par relargage au sulfate d'ammonium à demi-saturation et conjuguées à l'isothiocyanate de fluorescéine selon la méthode de Coons [3] modifiée [4]. Le conjugué est purifié de l'isothiocyanate libre par dialyse. L'isothiocyanate, employé sans conjugaison à des globulines, est mis en solution dans du tampon phosphate à pH 7,2 ou à d'autres pH où il est stable. Les cultures sur lamelles après lavage dans du tampon phosphate salin sont fixées à l'éthanol absolu à — 20°C, pendant 15 mn, puis séchées pendant 1 h 30 mn à 40°C par courant d'air. Les lamelles sont recouvertes pendant 15 mn de quelques gouttes de globulines fluorescentes ou d'isothiocyanate en solution, puis lavées 20 mn dans du tampon renouvelé trois fois et montées en glycérine tamponnée.

Résultats expérimentaux. — Bien que notre méthode soit très proche de celle des auteurs précités [1], nous n'avons jamais observé, comme eux, une disparition progressive de fluorescence des cellules de rein en culture de première explantation, ni l'absence de fluorescence des subcultures et des cellules de souches. Ce qui est caractéristique, au contraire, est l'évolution de cette fluorescence. Sa localisation sur les structures cellulaires et son évolution au cours de la culture sont d'ailleurs les mêmes, que les cellules soient traitées par les globulines conjuguées dialysées (*fig.* 1 et 2) ou par l'isothiocyanate en solution (*fig.* 3 et 4), ce qui indique qu'il s'agit d'une réaction de « fluorescence non spécifique ». Nous avons étudié la localisation de la fluorescence sur les structures cytoplasmiques et

nucléaires et avons mis en évidence une évolution en ce qui concerne le noyau et le nucléole au cours de la culture.

1. *Structures nucléaires.* — Au premier jour de culture des cellules rénales de première explantation ou au premier jour après le passage des cellules de souches, les *noyaux* ne sont pas fluorescents ou beaucoup moins fluorescents que le cytoplasme; les *nucléoles* ne sont pas ou ne sont que faiblement fluorescents (*fig.* 1 et 3). A partir des cinquième, sixième, septième jours de culture les *noyaux* deviennent nettement plus fluorescents que le cytoplasme, dans le cas des cultures rénales de première explantation, pour une grande partie des cellules et souvent pour la totalité de la population cellulaire (*fig.* 2 et 4). Le *nucléole* acquiert une fluorescence très vive dans les cultures rénales, ainsi que dans les souches à partir du cinquième jour après le passage.

Lors du passage par trypsination d'une culture rénale de première explantation le même phénomène se reproduit d'une façon plus atténuée. Au premier jour après le passage, les noyaux, qui étaient nettement plus fluorescents que le cytoplasme avant celui-ci, redeviennent pour la plupart moins fluorescents que le cytoplasme et ne réacquièrent leur vive fluorescence que quelques jours après.

Les chromosomes mitotiques ne sont jamais fluorescents, qu'il s'agisse de cultures primaires ou de souches (*fig.* 6).

2. *Structures cytoplasmiques.* — La localisation de la fluorescence sur les structures cytoplasmiques peut se faire de façon précise par fixation peu dénaturante à l'éthanol absolu à —20°C et montage des lamelles de culture en glycérine tamponnée. Le système mitochondrial développé

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 et 2. — Évolution de la fluorescence nucléaire, entre le premier et le septième jour de culture, de cellules rénales fixées à l'éthanol absolu à — 20°C, puis traitées par des globulines conjuguées à l'isothiocyanate de fluorescéine et dialysées.

Fig. 1 : Premier jour de culture : noyaux et nucléoles non fluorescents.

Fig. 2 : Septième jour de culture : noyaux et nucléoles très vivement fluorescents.

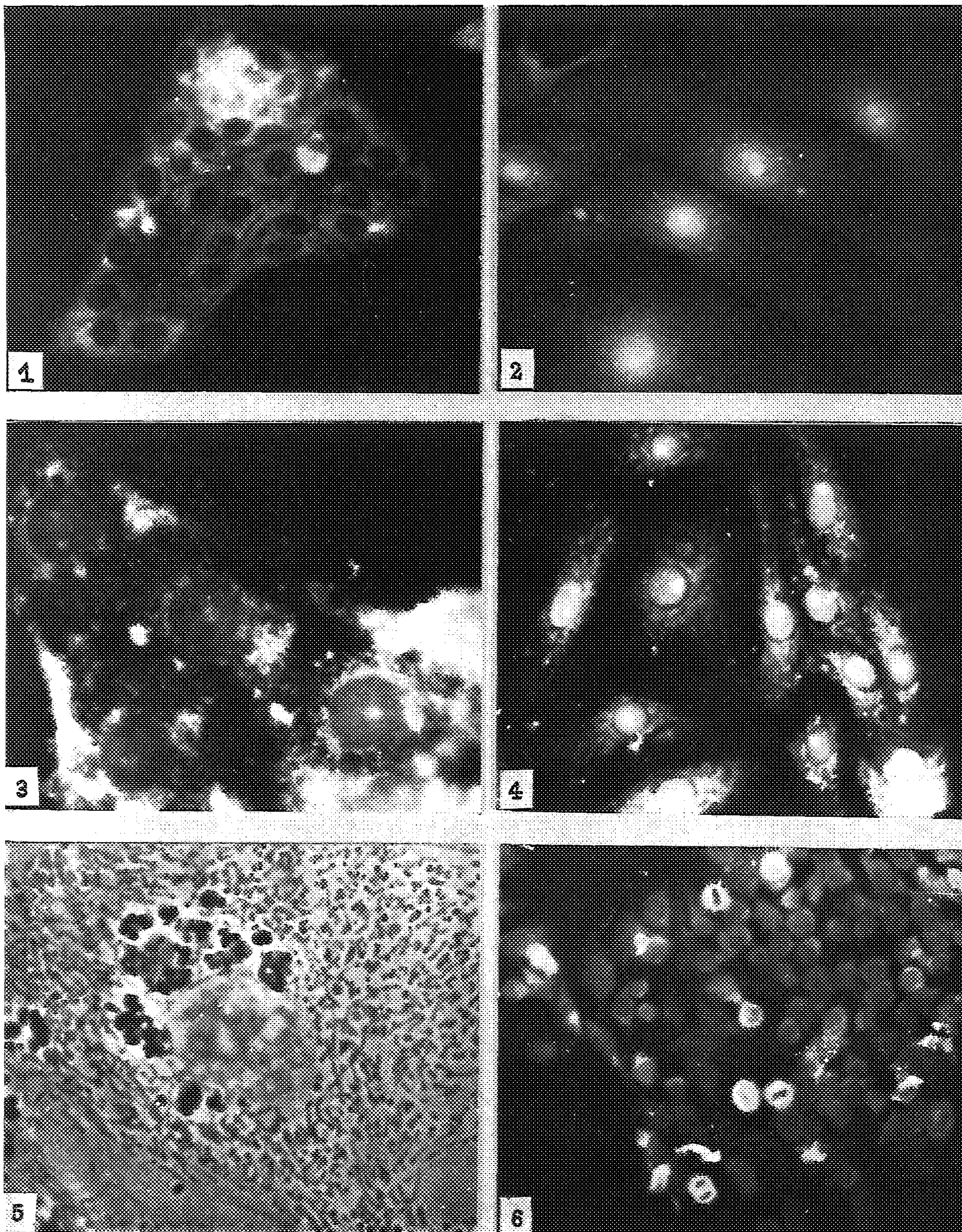
Fig. 3 et 4. — Évolution de la fluorescence nucléaire, entre le premier et le septième jours de culture, de cellules rénales fixées à l'éthanol absolu à — 20°C, puis traitées par l'isothiocyanate de fluorescéine en solution.

Fig. 3 : Premier jour de culture : noyaux et nucléoles à peine fluorescents, mitochondries et inclusions fluorescentes.

Fig. 4 : Septième jour de culture : noyaux et nucléoles très vivement fluorescents; chondriocontes en longs filaments fluorescents; anneau périnucléaire non fluorescent.

Fig. 5. — Cellule rénale fixée à l'éthanol absolu à — 20°C. Observation au contraste de phase. Chondriome et inclusions cytoplasmiques.

Fig. 6. — Mitoses : deux métaphases et une anaphase à chromosomes non fluorescents. Cellules de souche cancéreuse Kb; premier jour après le passage.


1
2
3
4
5
6

des cellules rénales en culture est conservé intact et se présente, au contraste de phase, tel qu'à l'état vivant (*fig.* 5). La fluorescence cytoplasmique se localise sur les mitochondries et sur des inclusions qui évoquent des produits d'élaboration. D'une façon générale, le chondriome périnucléaire est dense et cette zone vivement fluorescente. Au septième jour de culture, au contraire, le cytoplasme périnucléaire forme un anneau non fluorescent, surtout présent dans les cellules dont le noyau a une fluorescence très vive. La forme du chondriome évolue au cours de la culture : au premier jour il se présente en grains ou en bâtonnets épais où se concentre la fluorescence, au septième jour il se résout en filaments fins souvent anastomosés, d'où une fluorescence plus diffuse du cytoplasme.

Discussion. — Il ne semble pas qu'on puisse attribuer la présence ou l'absence de fluorescence nucléaire à une hétérogénéité de la population cellulaire : en effet, au septième jour de culture, des cellules de formes différentes peuvent présenter toutes un noyau très fluorescent alors qu'au premier jour de culture, nous n'avons jamais trouvé de cellules à noyau plus fluorescent que le cytoplasme. Tout semble au contraire se passer comme si ce phénomène progressif d'évolution de la fluorescence nucléaire atteignait peu à peu tous les individus de la population cellulaire et reflétait une migration dans le noyau d'une substance provenant du cytoplasme et sur laquelle se fixe le conjugué fluorescent. Ce phénomène semble, de plus, être en corrélation avec l'activité mitotique des cellules en culture. Étant donné que les chromosomes mitotiques et même la chromatine du noyau quiescent ne sont pas fluorescents, il semble y avoir parallélisme entre une activité mitotique de la culture au premier jour et l'absence de fluorescence du noyau et du nucléole; au septième jour de culture, la forte fluorescence nucléaire et nucléolaire paraît liée à un retour à l'état quiescent des cellules où les mitoses ne se déclenchent plus. Cette interprétation suggère un rapprochement avec l'hypothèse de J. André Thomas [5] sur le passage dans le noyau de cellules vitellines en culture d'une substance lipoprotéique diffusant des enclaves vitellines du cytoplasme et qui semble responsable de l'inhibition de la mitose.

D'autre part, le phénomène d'évolution de la fluorescence nucléaire ne semble pas être dû à une évolution propre des cellules en culture liée à l'acquisition de l'autonomie par rapport à l'organisme; en effet, il semble y avoir une relation entre le traitement des cellules par la trypsine, qu'il s'agisse de trypsination pour première explantation ou pour passage de souches et l'évolution de la fluorescence du noyau et du nucléole. La trypsine ne joue-t-elle pas un rôle essentiel dans le retour à un état moins fluorescent du noyau et peut-être dans le retour des mitoses ? Le rôle éventuel des mitochondries et des inclusions cytoplasmiques dans l'évolution de la fluorescence n'est peut-être pas étranger à une action de la trypsine sur ces structures.

La nature et l'évolution des substances cellulaires responsables de la fixation du traceur fluorescent et leur rôle possible sur l'activité mitotique doivent donner lieu à de nouvelles études.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) C. J. Louis et J. White, *Lab. Invest.*, 9, 1960, p. 273.
(2) D. Treyer, *Thèse Doct. Physiol.* (3e cycle), Paris, 1962.
(3) A. H. Coons, *in* Danielli, *General Cytochemical Methods*, 1, 1958, p. 400.
(4) L. J. Borel et P. Durel, *Path. et Biol.*, 7, 1959, p. 2317.
(5) J. A. Thomas, *Ann. Sc. Nat.* (*Zool.*), 11e série, 1, 1938, p. 207 (et p. 518.)

(*Laboratoire de Biologie cellulaire, Faculté des Sciences, Paris.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur le mode d'action de l'activité antimicrobienne de la chlorpromazine et sur certains aspects électroniques de l'action antagoniste de l'adénosine-5-triphosphate.* Note (*) de M. **Michel Faguet** et Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'activité antimicrobienne de la chlorpromazine sur le staphylocoque a été étudiée *in vitro*, ainsi que l'action antagoniste de l'adénosine-5-triphosphate. Une interprétation électronique est donnée.

Nous avons étudié l'activité antimicrobienne de la chlorpromazine (4560 RP) à l'égard de germes aérobies gram-positifs (staphylocoques) et gram-négatifs (colibacilles), qui a déjà fait l'objet de plusieurs travaux ([1]). Nous avons utilisé un certain nombre de souches et une publication ultérieure donnera les résultats détaillés. Nous avons constaté que la chlorpromazine avait une action antimicrobienne importante, *in vitro*, à l'égard de germes gram-positifs tels que le staphylocoque, et beaucoup plus faible à l'égard des germes gram-négatifs tels que le colibacille.

Nous ne donnerons dans cette Note que nos résultats concernant le staphylocoque (souche Tw).

Nous avons utilisé la technique des enregistrements continus des courbes de croissance microbienne au moyen du microbiophotomètre électronique « MECI » ([2]). Le milieu de culture utilisé était l'eau peptonée à 3 %, glucosée à 3 ‰. Le pH était ajusté à 7,4.

Résultats. — Une concentration en chlorpromazine de $0,14.10^{-3}$ M est nécessaire pour faire passer dans une zone donnée de la phase exponentielle de croissance, la vitesse de multiplication v (culture témoin) à $v/3$ (vitesse de multiplication = nombre de divisions à l'heure). Pour obtenir le même résultat avec la pénicilline, il fallait l'employer à la concentration de 10^{-7} M.

La chlorpromazine présente donc *in vitro*, une action antimicrobienne importante à l'égard du staphylocoque. On sait, d'autre part, qu'elle provoque chez ce germe, des altérations considérables de la paroi bactérienne et qu'elle est sans action antimicrobienne *in vivo* ([1]).

Nous avons d'autre part mis en évidence l'action antagoniste de l'ATP-K^+ à l'égard de l'activité antistaphylococcique de la chlorpromazine (*fig.* 1).

Le fait que la chlorpromazine inhibe la croissance d'une culture de staphylocoque *in vitro*, qu'elle soit dépourvue d'action *in vivo*, que d'autre part la croissance du staphylocoque, stoppée par elle, reparte en présence d'ATP-K^+, suggère que son inefficacité *in vivo* est peut-être due à la présence de tels composés.

Il est donc intéressant de connaître le mécanisme d'action d'ATP-K^+ sur la chlorpromazine. Le cation métallique, en présence d'ATP et de chlorpromazine, va former un complexe où il va être lié à deux atomes O du phosphate terminal de l'ATP, l'azote de la partie aliphatique (une paire

libre sur N) par une liaison covalente et Cl de la partie phénothiazine. Ce qui aura sans doute pour effet de mettre la partie aliphatique dans le plan de la partie cyclique.

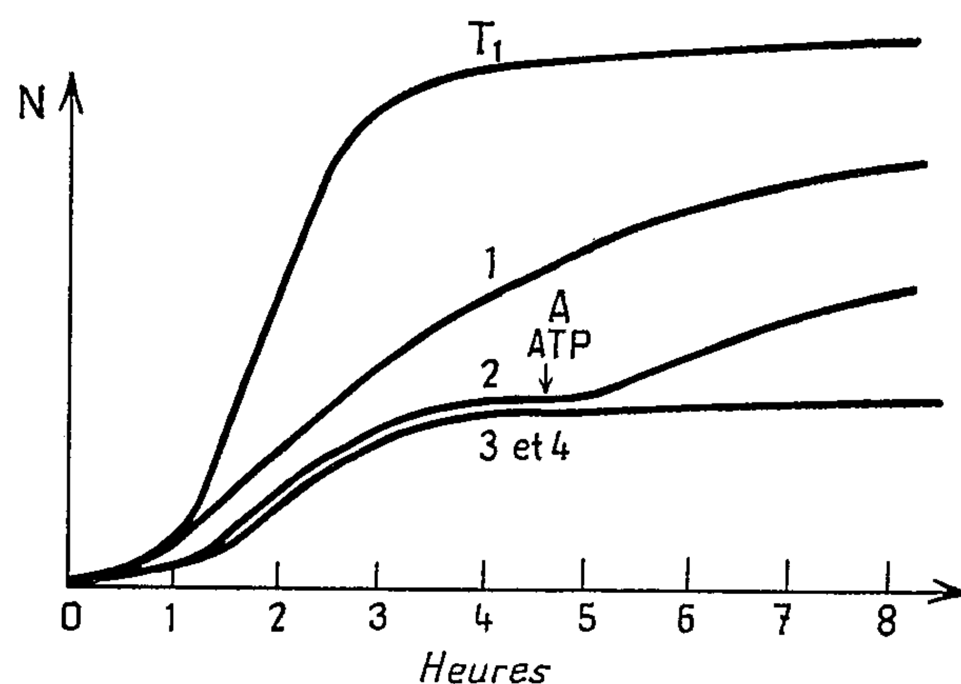


Fig. 1. — Courbes de croissance d'un staphylocoque (souche Tw) : T 1, courbe témoin; en 1, courbe de croissance en présence de chlorpromazine ($0{,}14.10^{-3}$ M) et d'ATP-K^+ (10^{-4} M); en 2, courbe de croissance en présence de chlorpromazine ($0{,}14.10^{-3}$ M); la flèche A indique l'addition d'ATP-K^+ (10^{-4} M), suivie de la reprise de la croissance; en 3 et 4, courbes témoins : chlorpromazine seule ($0{,}14.10^{-3}$ M).

1. *Calcul des niveaux d'énergie des électrons mobiles.* — Niveaux occupés : 3,515, 3,402, 2,408, 2,193, 1,890, 1,779, 1,664, 1,584, 1,572. Plus bas niveau libre : 1,403.

Les résultats sont différents de ceux obtenus [3] pour la phénothiazine, car nous avons introduit dans les calculs, la partie aliphatique et K^+.

2. *Charges* (*fig.* 2). — Le groupement CH_2(+ 0,54) qui lie la partie aliphatique à N de la partie plane est fortement positif et se trouve situé entre deux atomes sensiblement neutres : N (+ 0,07) et CH_2 (+ 0,04).

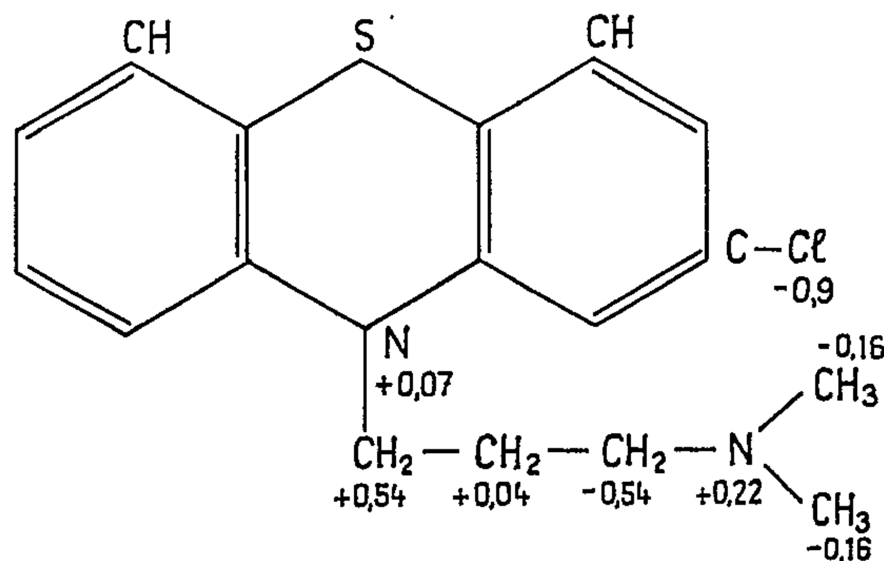
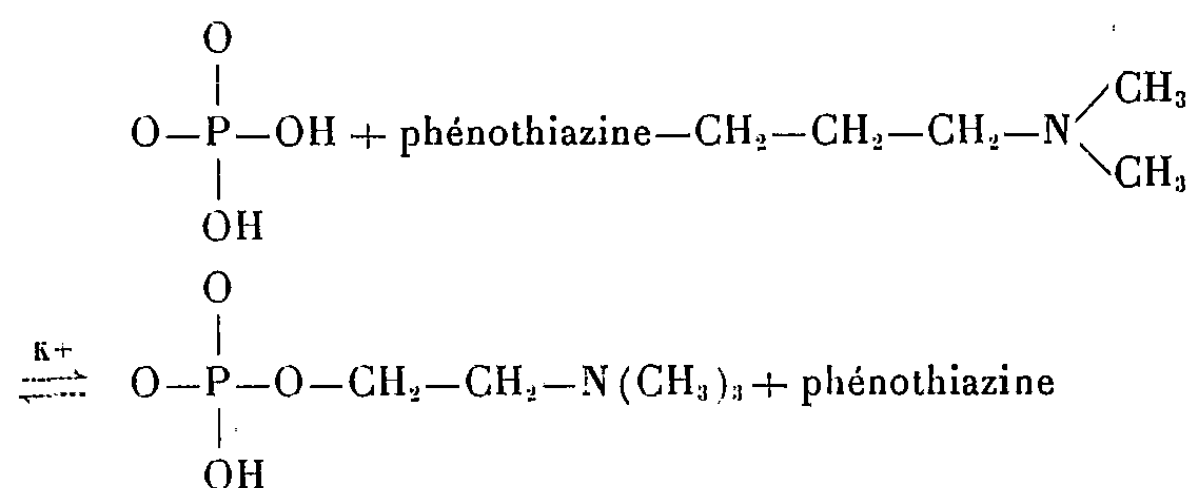
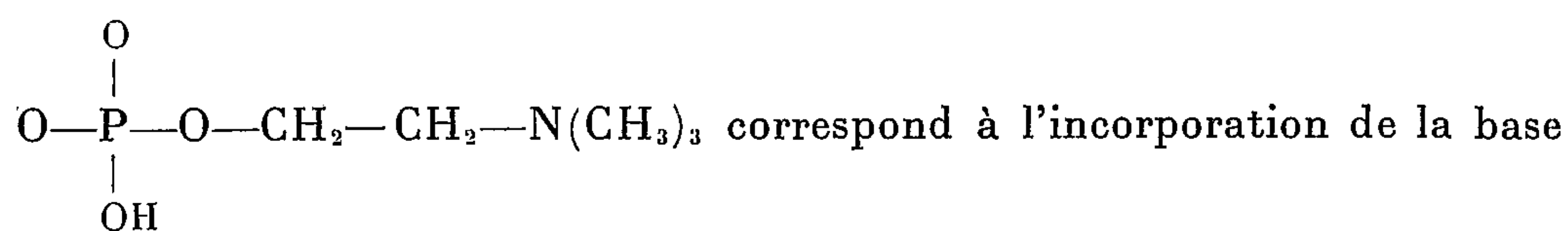


Fig. 2. — Charges.

Il n'a donc que des liaisons labiles et plus particulièrement avec le N de la partie cyclique. La molécule de chlorpromazine va donc avoir une grande tendance à perdre sa partie aliphatique et à donner de la phénothiazine, le groupement CH_2 (+ 0,54) de la partie aliphatique se liant au groupement phosphate terminal de l'ATP.

En résumé, on sait que la chlorpromazine agit notamment, par altération de la paroi microbienne (1) et que, d'autre part, *in vivo* elle inhibe l'incorporation du P_{32} dans les lécithines (4). Nos résultats expérimentaux montrent qu'en présence d'ATP-K^+ la croissance de la culture bactérienne reprend. Les résultats de calcul semblent pouvoir expliquer les résultats expérimentaux. En effet, en considérant la répartition des charges en présence de ATP-K^+ on voit qu'on a la réaction





correspond à l'incorporation de la base phosphorylée dans la lécithine de la membrane des germes, d'où reprise de la croissance.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) J.-L. Bourdon, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 876-886.

(2) M. Faguet, *Ann. Inst. Pasteur*, 97, 1959, p. 177-187.

(3) B. Pullman et A. Pullman, *Results of quantum mechanical calculation of the electronic structure of biochemicals*, 2, 1961.

(4) K. Bloch, *Lipide metabolism*, J. Wiley, New York, 1960.

(*Institut Pasteur, Service des Bactériophages.*)

CANCÉROLOGIE. — *Effet cytolytique provoqué par des préparations de virus du sarcome de Rous cultivé à 40°C.* Note (*) de M. **Henri Febvre**, Mmes **Lily Rothschild** et **Jacqueline Arnoult** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons observé un effet cytolytique qui se traduit par l'apparition de « plaques » en élevant de 37 à 40°C la température d'incubation des cellules embryonnaires de Poulet infectées avec nos préparations de virus de sarcome de Rous. A 37°C, ces préparations provoquent dans les mêmes conditions expérimentales la formation des « foyers » classiques de cellules transformées. Le nombre des « plaques » observées à 40°C varie en fonction de la concentration relative du virus et cette propriété peut être utilisée pour la titration.

On sait que le virus du sarcome de Rous déposé sur des cellules sensibles d'embryon de Poulet provoque régulièrement leur transformation en cellules arrondies, vacuolisées, parfois de grande taille et multinucléées. Ces cellules transformées ont toutes les caractéristiques des cellules cancéreuses. Elles produisent régulièrement du virus infectieux, capable de reproduire des tumeurs chez le Poulet et des lésions élémentaires ou « Pocks » sur la membrane chorioallantoïde de l'œuf embryonné. En culture de tissus, R. Manacker et V. Groupé [2] ont montré qu'on pouvait observer sous agar des « foyers » de cellules transformées, arrondies et se multipliant plus activement que les cellules normales. Il est possible d'apprécier l'activité infectieuse du virus grâce à ces lésions.

En utilisant la technique mise au point par H. Temin et H. Rubin [3], nous nous sommes aperçu que lorsqu'on élevait la température à 40°C on obtenait régulièrement des lésions cytolytiques typiques ou « plaques ». A 37°C, dans les mêmes conditions expérimentales, nous observons la présence de « foyers » classiques de cellules transformées.

Le virus du sarcome de Rous, isolé en 1910, peut être considéré comme le prototype des virus oncogènes. Si, comme nous le pensons, une variation de la température d'incubation suffit à modifier radicalement son comportement, nous apportons une preuve supplémentaire du fait qu'il n'y a pas, entre les virus « oncogènes » et les virus « cytolytiques » ordinaires, de différences bien nettement tranchées.

Nous avons noté des effets analogues avec un autre virus oncogène, le virus du fibrome de Shope. Il serait intéressant de savoir s'il s'agit là d'un phénomène particulier aux deux virus que nous avons étudiés, ou d'un phénomène beaucoup plus général. La découverte récente par Trentin et ses collaborateurs [4] de l'action oncogène d'un virus habituellement cytolytique (Adenovirus 12) vient faire pencher la balance en faveur de cette dernière hypothèse.

Nous avons observé cette action aussi bien avec le virus original que nous a envoyé le Docteur Bryan (lot CT 858, actif à 10^6 unités Pocks)

qu'avec nos préparations semi-purifiées à haut titre obtenues par passage sur la membrane chorioallantoïde de l'œuf (lot B_3, actif à 10^8 unités Pocks).

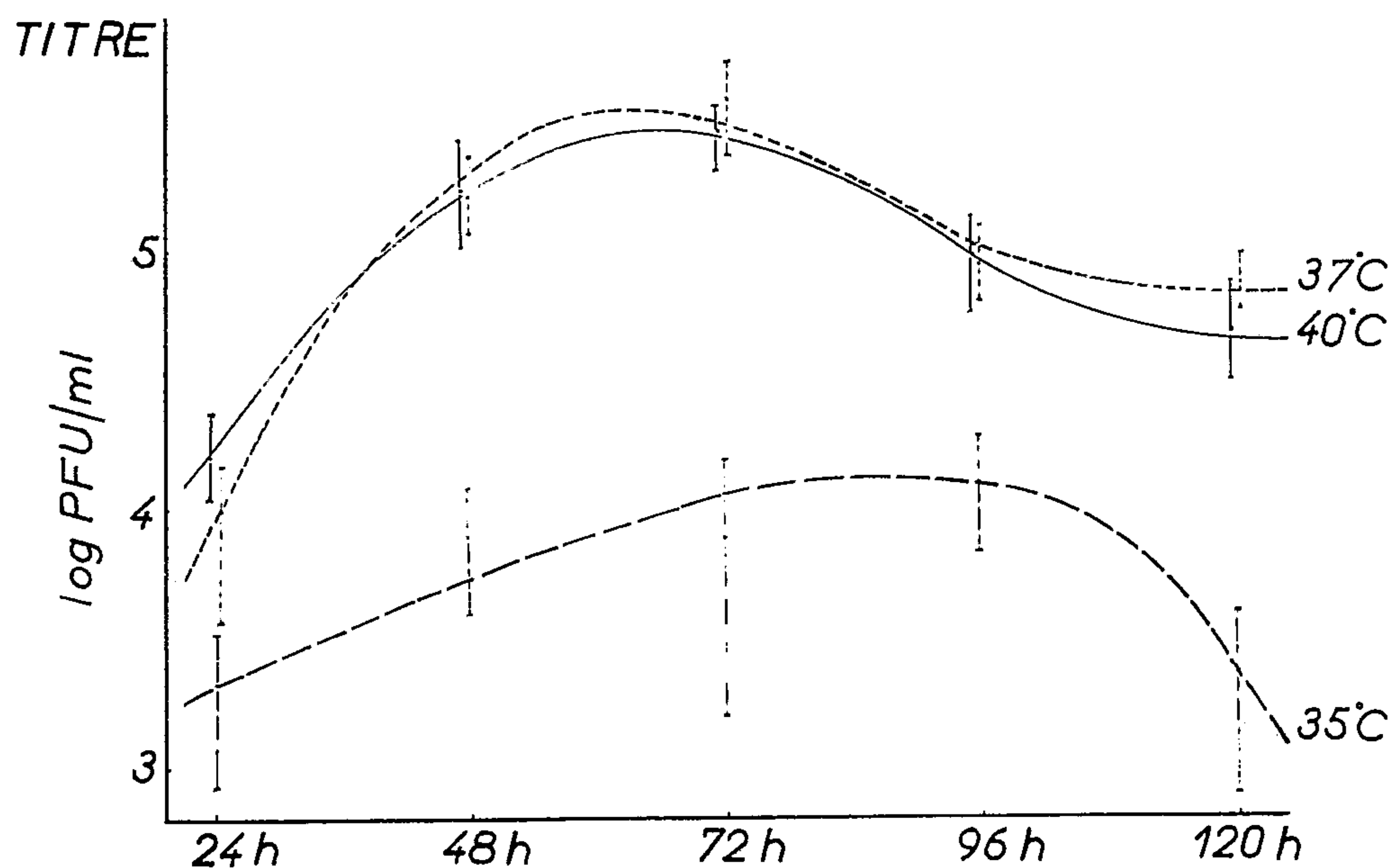
Nous employons les cellules d'un seul embryon de Poulet (8 à 9 jours) au premier repiquage. Elles sont réparties à raison de 8.10^5 cellules dans des boîtes de Pétri de 6 cm de diamètre et incubées dans des caissons en atmosphère humide avec 5 % de CO_2.

Le milieu de culture se compose de :

— 70 % de solution de Eagle 1955 avec acides aminés et vitamines quatre fois concentrés;

— 20 % de Tryptose Phosphate Broth (Difco);

— 10 % de sérum embryonnaire de bovin.



Courbe de multiplication du virus du sarcome de Rous cultivé sur des cellules embryonnaires de Poulet à 35, 37 et 40°C. Dose infectante initiale 1 PFU par cellule.

Les cellules sont infectées le lendemain du repiquage avec 0,05 ml d'une dilution convenable de virus, pendant 30 mn à 37°C. Pour la titration du virus le milieu de culture est alors remplacé par un milieu gélifié à l'agar dont la concentration finale est de 0,7 %. Pour les expériences de multiplication du virus, nous utilisons le milieu liquide habituel. Les boîtes de Pétri infectées sont mises à incuber à 35, 37 et 40°C. Les cellules de poulet supportent parfaitement ces variations de température et le rythme de multiplication des cellules augmente avec la température.

Si l'on infecte les cellules avec de fortes doses de virus, une unité Pocks (PFU) par cellule, la destruction du tapis cellulaire est presque complète à 40°C en 3 ou 4 jours. Avec la même dose de virus nous observons à 37°C la transformation néoplasique de la majorité des cellules

fibroblastiques 8 à 10 jours après l'infection. L'aspect de la culture au bout de ce laps de temps est semblable à celui des cultures faites directement à partir des cellules tumorales. A 35°C l'effet du virus sur les cellules ne s'exerce que très tardivement, au bout de 12 à 15 jours seulement.

Parallèlement à ces constatations, nous avons titré l'activité infectieuse du virus contenu dans le milieu de culture aux différentes températures 24, 48, 72, 96 et 120 h après l'infection initiale avec une unité Pocks par cellule. La figure 1 résume les résultats de ces expériences.

L'allure du cycle de multiplication dans le temps est semblable à 37 et 40°C. Le titre du virus dans le surnageant atteint son maximum entre le 2e et le 3e jour ($10^{5,5}$ PFU/ml) pour ensuite redescendre. A partir du 5e jour, une différence notable existe entre l'aspect des courbes à 40 et 37°C. A 40°C le titre baisse très rapidement, puisque toutes les cellules infectées sont détruites. A 37°C les cellules ne sont pas lysées et continuent à produire du virus, de sorte que la courbe qui traduit la production de virus atteint un plateau. A 35°C la multiplication du virus est ralentie et le pic est retardé au 4e jour, époque à laquelle il atteint seulementf $10^{4,1}$ PFU/ml pour ensuite redescendre rapidement.

Les cellules ainsi infectées ont été soigneusement examinées au microscope électronique. Sans pouvoir donner de résultats quantitatifs, il apparaît cependant que le nombre des particules morphologiques est beaucoup plus grand à 40 qu'à 37 et à 35°C et qu'elles apparaissent sur les membranes cellulaires beaucoup plus tôt, au bout de 17 h. Il s'agit dans tous les cas de particules de 70 mμ à double membrane, morphologiquement semblables en tous points à celles du virus du sarcome de Rous ([5]).

Nous avons ensuite cherché à utiliser l'effet cytolytique observé à 40°C pour la titration du virus. Pour cela, nous avons infecté des couches monocellulaires d'embryon de Poulet avec des dilutions variables d'un échantillon de virus, titrées parallèlement sur la membrane chorioallantoïde. En colorant les cultures sous agar avec une solution de rouge neutre au 1/10 000 nous avons observé la formation de lésions destructives, arrondies, rompant la continuité du tapis cellulaire, ressemblant aux « plaques » décrites par Dulbecco avec le virus de la poliomyélite et de l'encéphalomyélite équine ([6]). Le nombre de ces « plaques » a été compté pour chaque dilution entre le 3e et le 6e jour.

Le titre calculé ainsi pour chaque dilution sur 10 à 15 boîtes de Pétri, est compris entre $10^{6,2}$ et $10^{6,5}$ par millilitre. Le nombre des « plaques » varie linéairement avec la concentration du virus.

Il existe une corrélation entre le titre ainsi calculé et celui obtenu en comptant pour chaque échantillon de virus le nombre de Pocks observé pour des dilutions voisines sur la membrane chorioallantoïde de l'œuf embryonné. Ce dernier est compris entre $10^{7,7}$ et $10^{7,9}$ pour le virus B_3.

La sensibilité de la titration sur la membrane chorioallantoïde est supérieure à celle de la titration par la méthode des « plaques » à 40°C. Cela nous semble assez explicable puisque le virus employé a été obtenu par passage en série sur la membrane chorioallantoïde.

Nous avons pu suivre au microscope à contraste de phase et par des colorations l'évolution des cellules infectées par le virus (Giemsa, fluorescence à l'acridine orange). Nous avons observé qu'à 40°C la formation de cellules arrondies et vacuolisées, typiques du sarcome de Rous en culture, se produisait très rapidement en quelques heures. Mais à cette température les cellules infectées ont une vie brève; elles se rétractent bientôt et disparaissent, laissant à leur place un trou dans la couche fibroblastique. A la périphérie de ce trou apparaissent bientôt d'autres cellules transformées par le virus libéré à la suite de la lyse de la première cellule modifiée. Ces cellules à leur tour se détruisent et ainsi, de proche en proche, le trou s'agrandit et finit par être visible à l'œil nu. On peut clairement mettre en évidence ces lésions grâce au rouge neutre, car les cellules très vacuolisées prennent fortement ce colorant vital. La bordure de la « plaque » apparaît comme un liséré rouge formé de cellules transformées et entassées.

Nous ne pouvons encore éliminer complètement l'hypothèse de la contamination de nos préparations, soit par un virus cytolytique différent de l'agent du sarcome de Rous, soit par un mutant cytolytique du virus du sarcome de Rous. Il faudrait supposer que l'action du virus cytolytique ne puisse s'exercer qu'à 40 et non à 37°C.

Nous croyons cependant avoir réuni un faisceau d'arguments suffisant pour conclure provisoirement à une modification du comportement du virus dans la cellule sous l'influence de la température d'incubation.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(¹) Avec l'aide technique de Mmes Éliane Monthioux et Geneviève Gailliard.

(²) R. A. Manacker et V. Groupé, *Virology*, 2, 1956, p. 839-840.

(³) H. Temin et H. Rubin, *Virology*, 6, 1958, p. 669-688.

(⁴) J. J. Trentin, Y. Yabe et G. Taylor, *Science*, 137, 1962, p. 835-841.

(⁵) F. Haguenau, H. Febvre et J. Arnoult, *Proc. Ve Congrès international de Microcopie électronique*, 2, MM 3, Academic Press, New-York, 1962.

(⁶) R. Dulbecco, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 38, 1952, p. 747-752.

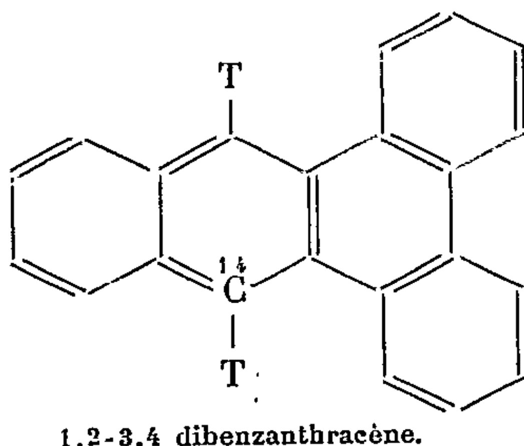
(*Laboratoire de Cytobiologie de l'Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer, Villejuif, Seine.*)

CANCÉROLOGIE. — *Fixation sur les protéines cellulaires du* 1.2-3.4-*dibenzanthracène marqué par du radiocarbone et du tritium.* Note (*) de Mmes **Pascaline Daudel** et **Anna M. Ferraz**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Introduction. — Il paraît bien établi, maintenant, que les hydrocarbures conjugués appliqués en solution organique sur la peau de souris vivantes se fixent sur les protéines cellulaires. Des idées théoriques ([1]) et des faits expérimentaux suggèrent que l'addition se fait, soit sur la région méso-anthracénique (région L), soit sur la région mésophénanthrénique (région K) de l'hydrocarbure. Ces régions sont, d'ailleurs, celles qui réagissent par addition au cours des réactions chimiques usuelles.

L'intervention de la région K a été mise expérimentalement en évidence pour le 1.2-5.6-dibenzanthracène ([2]) et le benzopyrène ([3]). Les données expérimentales concernant le rôle de la région L sont moins directes ([4]). Le fait que le 1.2-3.4-dibenzanthracène dénué de région K se fixe en quantité importante aux protéines suggère cependant fortement que cette réaction se fait ici sur la région L.

En vue d'apporter une première indication sur le mécanisme de cette fixation, nous avons cherché à voir si celle-ci s'accompagne ou non du départ des atomes d'hydrogène de cette région L. Pour atteindre cet objectif nous avons donc utilisé du 1.2-3.4-dibenzanthracène marqué par du tritium sur sa région L et marqué en même temps dans le noyau par du radiocarbone ([5]).



1.2-3.4 dibenzanthracène.

Mode opératoire. — Ce composé doublement marqué a en fait été obtenu en mélangeant du 1.2-3.4-dibenzanthracène tritié en 9 et 10 ([6]) au même composé marqué par du radiocarbone en 10 ([7]).

Une application de ce mélange a été effectuée sur la peau d'un lot de souris de la lignée XVII *nc* de l'Institut du Radium. Un lot d'animaux témoins était simultanément traité par du 1.2-3.4-dibenzanthracène non marqué (chaque animal a reçu une application d'environ 200 μg de substance dissoute dans 0,2 ml de benzène). Les protéines ont été extraites selon une méthode déjà décrite ([8]) et digérées par de l'hydroxyde d'hyamine 10 X, et l'on a mesuré par scintillation en milieu liquide, à l'aide d'un appareil Tracerlab [ainsi qu'avec un Tricarb ([9]) à titre de

confirmation] le rapport ρ de l'activité du tritium à l'activité du radiocarbone dans l'hydrocarbure initial et sur les protéines ([10]).

Résultats et conclusions. — La moyenne des mesures faites sur l'hydrocarbure initial du rapport ρ est

$$0,92 \pm 0,09.$$

La moyenne des mesures effectuées sur les protéines de la peau des souris traitées, donne

$$\rho = 0,97 \pm 0,09.$$

Aux erreurs d'expérience près, les deux rapports sont égaux. Si donc l'hydrocarbure ne perd pas d'atome de carbone au cours de la réaction, il ne perd pas non plus d'atomes d'hydrogène en quantité appréciable. Les résultats ainsi obtenus seraient compatibles avec une réaction d'addition suivant un mécanisme analogue à celui de la diène-synthèse.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) *Voir* par exemple : A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson, Paris, 1955; O. CHALVET, R. DAUDEL et C. MOSER, *Cancer Research*, 18, 1958, p. 1033.

(2) P. M. BHARGAVA et C. HEIDELBERGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3671.

(3) P. DAUDEL, B. MUEL, G. LACROIX et G. PRODI, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 263.

(4) V. T. OLIVERIO et C. HEIDELBERGER, *Cancer Research*, 18, 1958, p. 1094; O. CHALVET, P. DAUDEL, R. DAUDEL, C. MOSER et G. PRODI, *Revue d'Optique*, 1961, p. 94.

(5) C. Heidelberger (Communication personnelle) a réalisé une expérience analogue avec du 1.2-5.6-dibenzanthracène marqué par du tritium sur tous les atomes d'hydrogène. Ses résultats n'ont pas été publiés.

(6) Préparé par M. Audinot et L. Pichat, *Rapport du Commissariat à l'Énergie Atomique*, 1962, n° 2127.

(7) Préparé par Evans (The Radiochemical Centre Amersham England).

(8) P. DAUDEL, F. NECTOUX, L. PICHAT et G. PRODI, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1049.

(9) Mis à notre disposition par M. Nunez.

(10) Pour éviter toute erreur due à des variations de coefficients d'extinction des mélanges scintillants, sous l'action des corps dissous, nous avons ajouté des protéines provenant des témoins au cours de la mesure de l'activité de l'hydrocarbure initial.

(*Institut du Radium, rue Pierre-Curie, Paris.*)

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 JANVIER 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Jean Leray** signale la présence de M. **Lars Gårding**, membre de l'Académie royale de Suède, Professeur à l'Université de Lund. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie une Médaille gravée à l'effigie de M. **Gaston Giraud**, Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie.

L'Académie reçoit les lettres de candidature.

— de M. **Didier Bertrand**, à la place vacante, dans la Section d'Économie rurale, par la mort de M. *Philibert Guinier*;

— de M. **Robert Ph. Dollfus**, à la place vacante, dans la Section de Zoologie, par la mort de M. *Christian Champy*.

M. **Giuseppe Grosso**, Président de l'**Académie des sciences de Turin**, annonce que le **Prix international Modesto Panetti** sera décerné par celle-ci dans l'année 1962-1963, dans le domaine de la Mécanique appliquée, et invite l'Académie à lui adresser des suggestions à ce sujet avant le 15 avril prochain.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 20 février 1961 et enregistré sous le n° 14 181, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera classé.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont présentés

— par M. **Louis Fage** : *Biologie de l'Amérique australe*, publiée sous la direction de Claude Delamare Deboutteville et Eduardo Rapoport. Volume I. *Études sur la faune du sol.*

— par M. **Pierre-Paul Grassé** : *Missions dans le Pacifique. Récifs coralliens, huîtres perlières*, par Gilbert Ranson.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées et multicopiées de la Correspondance :

1° *Vidextractia obstetricală, probleme teoretice și practice* de C. C. Dragotescu și I. Roman.

2° *Circulatia extracorporeală și hipotermia profundă*, sub redactia Voinea Marinescu.

3° *Din istoria medicinii romînești și universale*, sub îngrijirea V. L. Bologa.

4° Victoria Stiopol. *Studiu mineralogic și geochimic al complexului filonian din munții țibleșului.*

5° Université de Hué. Faculté des sciences. Laboratoire de géologie. *Travaux de géologie*, n° 1.

6° Académie des sciences de l'Estonie. Institut de zoologie et de botanique. *Botaanilised Uurimused (Botanitcheskie Issledovanija)*, I et II.

7° Id. Institut de médecine expérimentale et clinique. *Mikrobioloogilised Uurimused (Issledovanija po mikrobiologii)*, I.

8° Id. Ingeborg Arturovna Veldre. *Materialy k gigienitcheskoï otsenka stotchnykh vod slantsevoï promychlennosti (Matériaux pour l'estimation du point de vue de l'hygiène des eaux usées de l'industrie du schiste).*

9° Académie des sciences de Lituanie. *Lietuvos fizikos rinkinys (Litovskiï fizitcheskiï sbornik)*, I, nos 1-2, 3-4.

10° Université Lomonosof (Moscou). Materialy po geologii Tsentral'nogo Kazakhstana. Tom IV. Nina Vasil'eva Litvinovitch. *Kamennoougol'nye i permskie otlpjenija zapadnoï tchasti tsentral'nogo Kazakhstana (Couches carbonifères et permiennes de la partie occidentale du Kazakstan central).*

11° Id. Année géophysique internationale. Soviet antartic expedition. Konstantin Konstantinovitch Markov, Vladimir Igorevitch Bardin, Alexandr Ivanovitch Orlov. *Physio-geographical description of the coast line of Eastern Antarctic.*

12° Il'ja Vasil'evitch Berezin, Evgeniï Timoteevitch Lenisov, Nikolaï Markovitch Emanuel'. *Okislenie Tsiklogeksana (Oxydation du cyclohexane).*

13° *Povychenie plodorodija potchv netchernozemnoï polosy (Amélioration de la fertilité des sols de la zone de terres arides)*. 2. Pod redaktsieï N. S. Avdonina, F. I. Levina, A. P. Jakovleva.

14° *Le passage des sols ferrugineux tropicaux aux sols ferrallitiques dans les régions Sud-Ouest du Sénégal (République du Sénégal)*, par R. Maignien.

15° Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture. Commission océanographique intergouvernementale. *Rapport sur la deuxième session de la Commission, Paris*, 20-28 *septembre* 1962.

16° Göteborgs Kungl. Vetenskaps- och Vitterhets-Samhälle. *Reports of the Swedish Deep-sea expedition* 1947-1948. Edited by HANS PETTERSSON. Volume II. *Zoology*, fasc. IV; Volume VI. *Sediment cores from the West Pacific*. Fasc. V. Volume VII. *Sediment cores from the North Atlantic Ocean*. Fasc. V. Volume VIII. *Sediment cores from the Mediterranean Sea and the Red Sea*. Fasc. III, IV. Volume IX. *Sediment cores from the Indian Ocean*. Fasc. II.

17° Institut français des combustibles et de l'énergie. *Journée du dépoussiérage des fumées et gaz industriels*, 18 juin 1954. — *Journées de l'utilisation thermique rationnelle de la vapeur d'eau*, 8-9-10 *décembre* 1955 (*Président de ces journées :* M. MARCEL VÉRON). — *Journées de la combustion de combustibles solides et pulvérisés*, 4-7 décembre 1957, tomes I et II. — *Journées internationales des gaz et matériaux humides*, 25-27 juin 1959. — *Journées internationales de la transmission de la chaleur organisées avec le concours de la Société des thermiciens*, 19-24 juin 1961. Tome I (Comptes rendus établis par M. MARCEL VÉRON avec le concours de M. HENRI PERDON.)

18° Séminaire Bourbaki. 14e année : 1961-1962. Fascicules 1 à 3. *Textes des Conférences*. Exposés 223 à 240.

19° ALEXANDER GROTHENDIECK. *Fondements de la géométrie algébrique* (Extraits du Séminaire Bourbaki, 1957-1962).

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Mécanique, en remplacement de M. *Joseph Pérès* décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour	2e tour
Nombre de votants.....	64	63
	Nombre de suffrages.	
M. André Lichnerowicz	28	32
M. Yves Rocard	25	29
M. Jean Mandel	11	2

M. ANDRÉ LICHNEROWICZ, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

A 15 h 30 mn l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. le **Président**, au nom de la Commission chargée de dresser la liste des candidats à la place vacante, dans la division des Applications de la science à l'industrie, par la mort de M. *Albert Portevin*, présente la liste suivante :

En première ligne.........	M.	**Maurice Ponte.**
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*..	MM.	**Paul Bastien.** **Jacques Pomey.**
En troisième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*..	MM.	**Pierre Ailleret.** **Marcel Véron.**

A ces noms, l'Académie adjoint celui de.......................... M. **Ivan Peyches.**

Les titres de ces candidats sont discutés. L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 10.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Étude des précipités dans l'alliage Al-Ag (25 %) au moyen d'un microscope électronique à très haute tension.* Note (*) de MM. **Gaston Dupouy, Frantz Perrier** et **Noboru Takahashi.**

Les précipités des cristaux dans l'alliage Al-Ag (25 %) ont été étudiés sous une tension de 1 million de volts. La structure des cristaux de la phase γ' a été élucidée, et l'on a observé un réseau de dislocations semblable à ceux de la molybdénite et du graphite. Les images en champ sombre montrent que les franges de moiré se produisent entre la matrice et les cristaux de phase γ', en forme de plaquettes.

La structure de films minces de l'alliage Al-Ag (25 %) a été décrite dans une Note précédente (1), dans laquelle nous montrions l'intérêt, pour cette étude, de la microscopie à très haute tension. Les recherches effectuées sous une tension de 1000 kV sont résumées dans la présente Note.

Deux sortes d'échantillons ont été utilisés pour ces expériences : les uns préparés par fusion, les autres par polissage électrolytique après une trempe suivie d'un recuit.

La figure 1 montre une plage d'un échantillon préparé par fusion. On peut y voir un développement des précipités de la phase γ' (Ag_2Al), dont les cristaux se forment dans une seule direction, et des zones de G. P. La figure 1 de la Note précitée montrait des résultats comparables, mais la très haute tension donne une image beaucoup plus nette. Les franges de moiré, peu nettes en champ clair (2), se voient très bien en champ sombre sur la figure 2, qui correspond à la partie encadrée de la figure 1.

Les échantillons amincis électrolytiquement donnent des renseignements plus complets sur la structure de la phase γ'. L'alliage a été amené à l'état de solution par traitement thermique de 3 h à 570°, puis trempé à l'eau, et enfin chauffé pendant 1 h à 300°C. L'amincissement a été effectué par la méthode de Saulnier (3). Sur la figure 3 *a*, on voit que, dans ces cristaux, les plaquettes sont perpendiculaires à la surface du film d'orientation (110). Ces plaquettes, de phase γ', ont une épaisseur voisine de 200 Å; elles apparaissent sur le cliché comme des aiguilles par suite de leur orientation. Les directions des deux groupes d'aiguilles font entre elles un angle de 109°, leurs relations cristallographiques avec la matrice sont indiquées sur le dessin (*fig.* 3 *b*), qui montre aussi comment se développent les plaquettes du groupe (3). Elles peuvent prendre deux orientations équivalentes, leur axe $\langle 0001 \rangle_{\gamma'}$ faisant un angle de 54° 44' avec la direction $\langle 100 \rangle_{\alpha}$. Dans les images de ces plaquettes apparaissent souvent des franges de moiré. On les voit bien dans la figure 4, qui est l'image en champ sombre

de la région représentée sur la figure 3. Ces franges sont à peu près parallèles entre elles, malgré certaines irrégularités. Voici l'explication de ce fait : l'orientation du groupe (3) de plaquettes est déterminée par deux conditions : l'angle des axes $\langle 0001 \rangle_{\gamma'}$ des plaquettes et $\langle 100 \rangle_{\alpha}$ de la matrice est de 54° 44′, et tous les plans $\{11\bar{2}0\}_{\gamma'}$ sont parallèles aux plans $\{110\}_{\alpha}$. La distance interréticulaire est la même pour ces deux plans, elle est égale à 1,435 Å. Si une petite rotation des plans $\{0001\}_{\gamma'}$ se produit, des franges de moiré apparaissent normalement à ces plans, d'où les franges de moiré de la figure 4 dont la direction est la bissectrice de l'angle de 109° 28′ formé par les groupes des deux aiguilles. L'angle de rotation est probablement de 1°, peut-être un peu moins.

D'après la théorie des dislocations [4], une rotation se produit lorsqu'il existe un réseau croisé de dislocations en hélice entre deux plans cristallographiques. Or, cette sorte de réseau existe entre les plans $\{0001\}_{\gamma'}$ lorsque s'est produite la croissance des cristaux de la phase γ'.

Sur les figures 3 et 4 où l'on voit le bord du film, on peut distinguer les franges de moiré des franges d'égale épaisseur : ces dernières sont indiquées par des flèches sur la figure 4. Les autres franges sont donc bien des franges de moiré.

Les images en champ clair et en champ sombre des figures 5 et 6 correspondent à un film d'orientation $(12\bar{3})$. Avec cette orientation le groupe (2) des figures 3 et 4 ne se présente plus sous forme d'aiguilles, mais de bandes dans lesquelles on observe des franges parallèles d'interférence. Les plaquettes de ce groupe (2) ont leur surface inclinée de 62° 30′ par rapport à la surface du film. Il ne semble pas y avoir de plans produisant des franges de moiré avec les plans de la matrice.

On sait qu'il y a une faute d'empilement dans le cas où un cristal hexagonal compact se développe à partir d'un cristal cubique à faces centrées selon la relation d'épitaxie ABCABCABAB. Cette faute d'empilement, en traversant obliquement l'épaisseur du film, peut produire des franges d'interférence [5] : c'est probablement le cas pour les franges du groupe (2) des figures 5 et 6. Le groupe (3) montre des franges de moiré, comme dans les figures 3 et 4, mais les plans réticulaires responsables de ces franges sont différents : ce seraient les plans $(30\bar{3}0)$ et (422) de distances réticulaires 0,828 Å.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Micrographie électronique montrant les cristaux des précipités de Ag_2Al et les zones sphériques développés dans un film mince de Al-Ag (25 %) préparé par fusion.

Fig. 2. — Image agrandie en champ sombre de l'endroit entouré d'un carré dans la figure 1.

Fig. 3 *a*. — Micrographie électronique de l'alliage Al-Ag (25 %) recuit pendant 1 h à 300°C dans un film mince après trempe dans l'eau à partir de la mise en solution pendant 3 h à 570°C. L'orientation du film est (110).

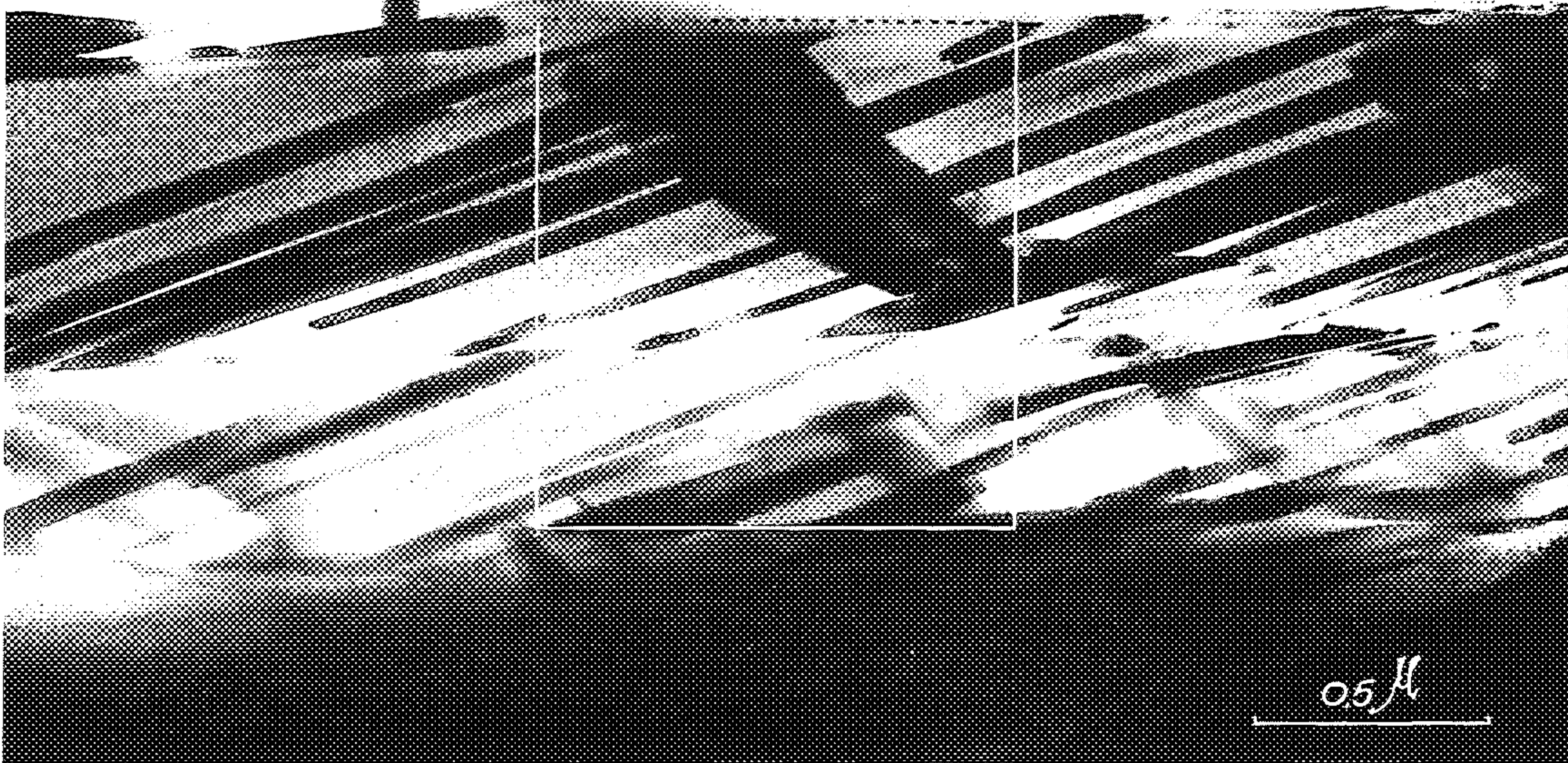


Fig. 1.



Fig. 2.

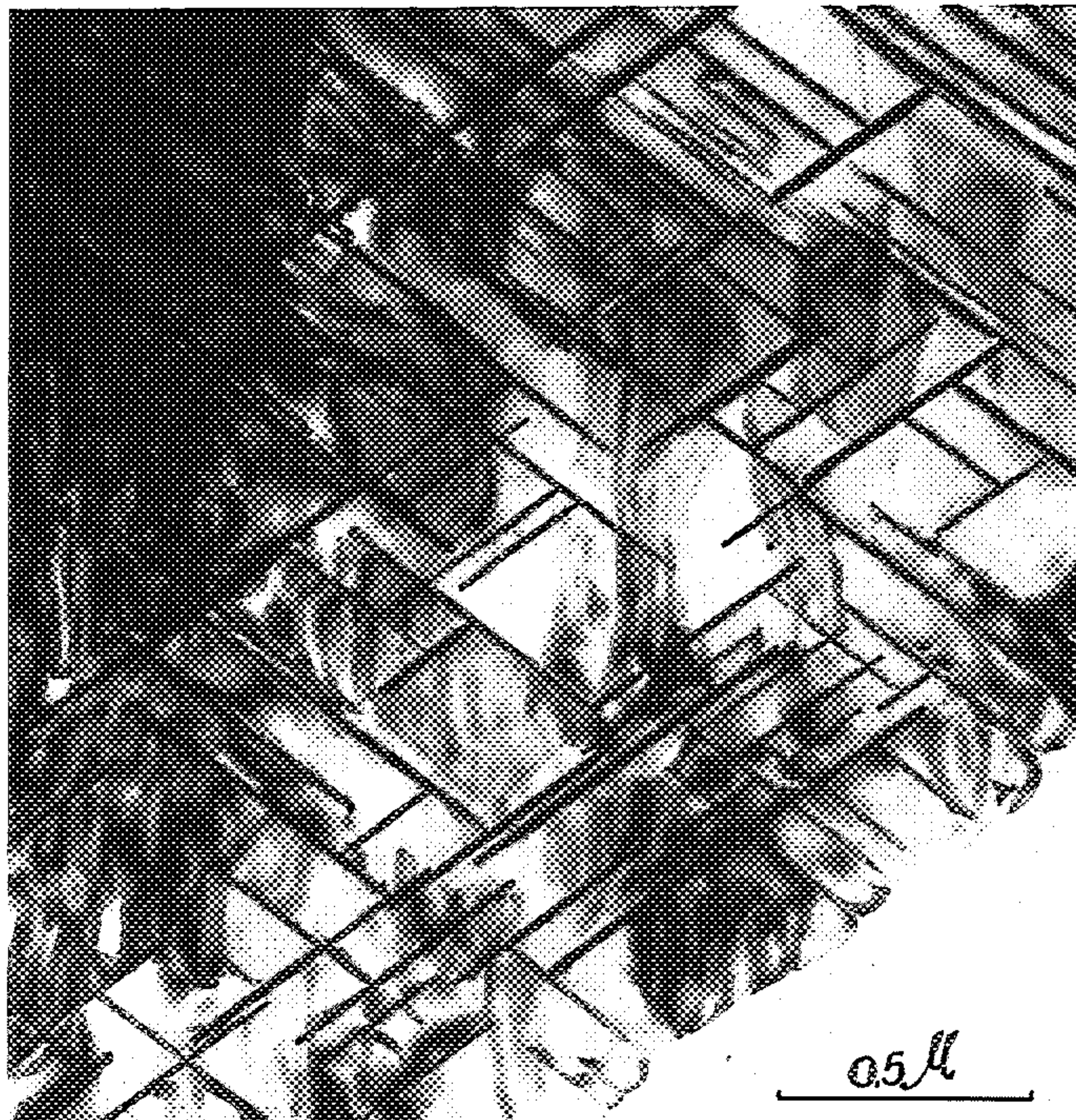


Fig. 3*a*.

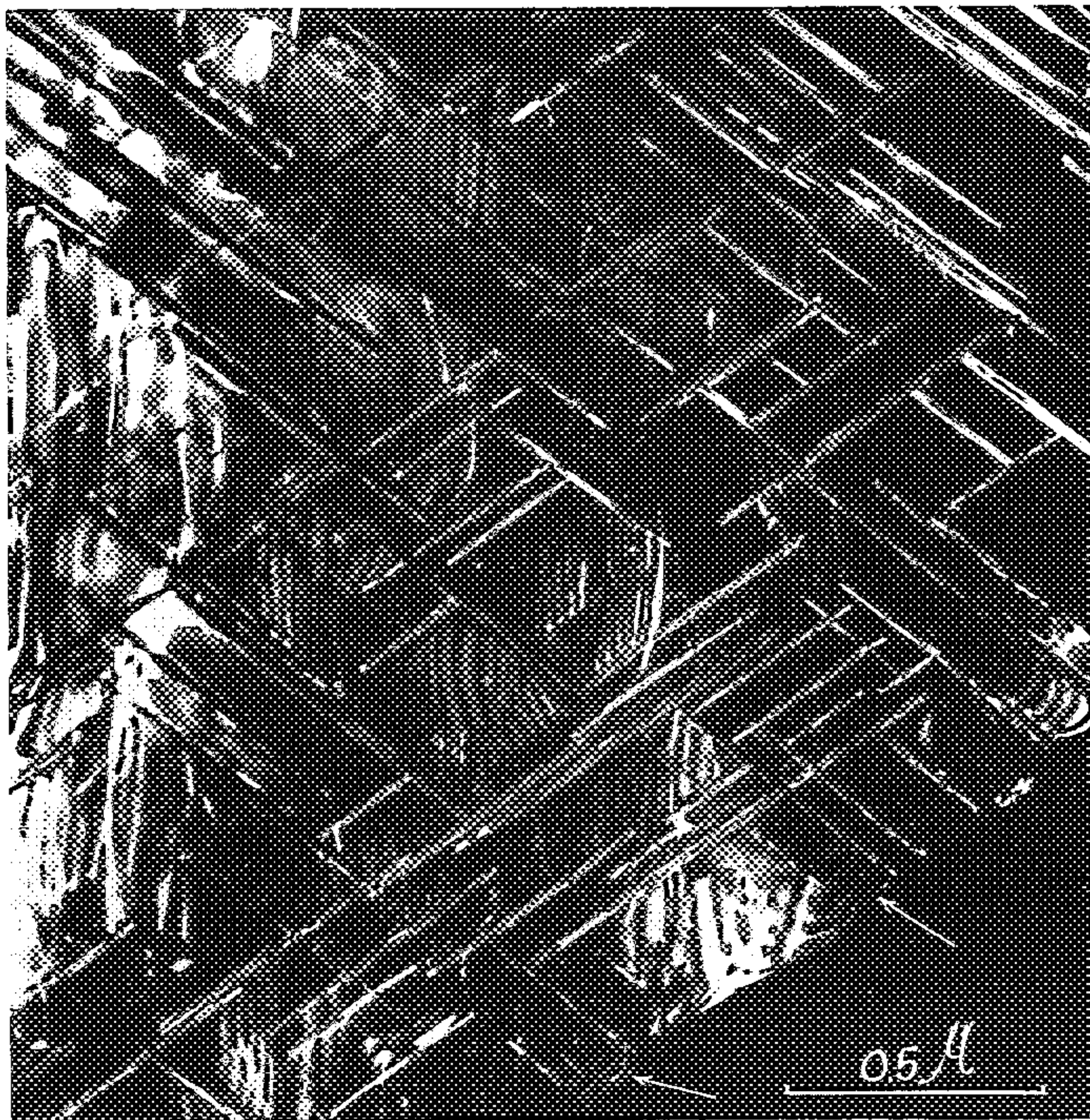


Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6.

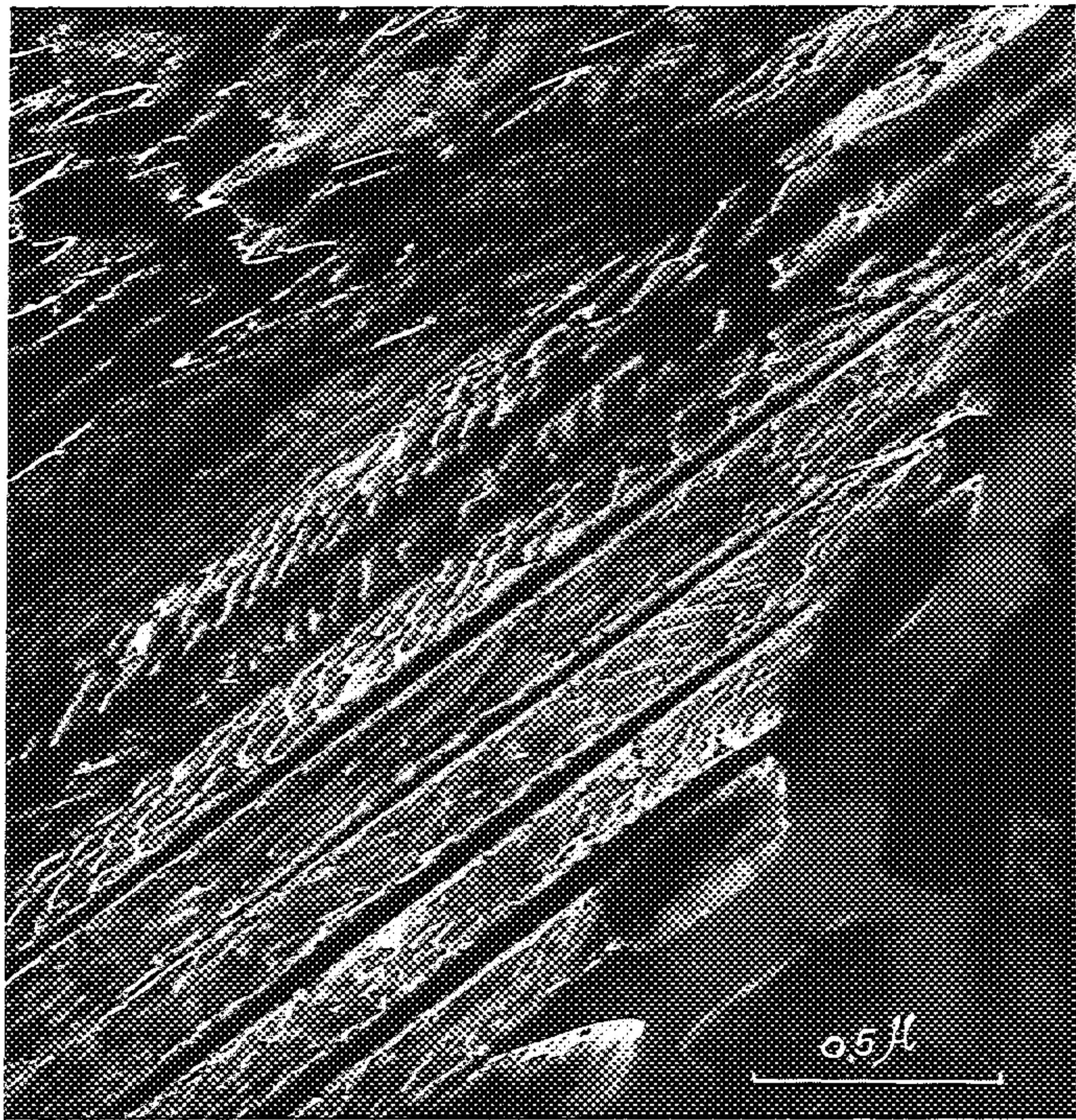


Fig. 7.



Fig. 8.

Fig. 4. — Micrographie électronique en champ sombre de la figure 3.
Fig. 5. — L'orientation du film est (123).
Fig. 6. — Champ sombre correspondant à la figure 5.
Fig. 7. — Micrographie électronique montrant les cristaux des précipités de Ag_2Al dont les plaquettes sont presque parallèles à la surface du film.
Fig. 8. — L'orientation du film est différente de celle de la figure 7.

Des franges de moiré ont également été obtenues pour des films d'autres orientations, ce qui prouve bien, comme nous l'avons annoncé dans la Note (1), que les précipités de phase γ' se développent exactement selon la relation d'épitaxie entre le cristal de la matrice et celui des précipités.

La structure des plaquettes apparaît nettement, lorsque le plan de celles-ci

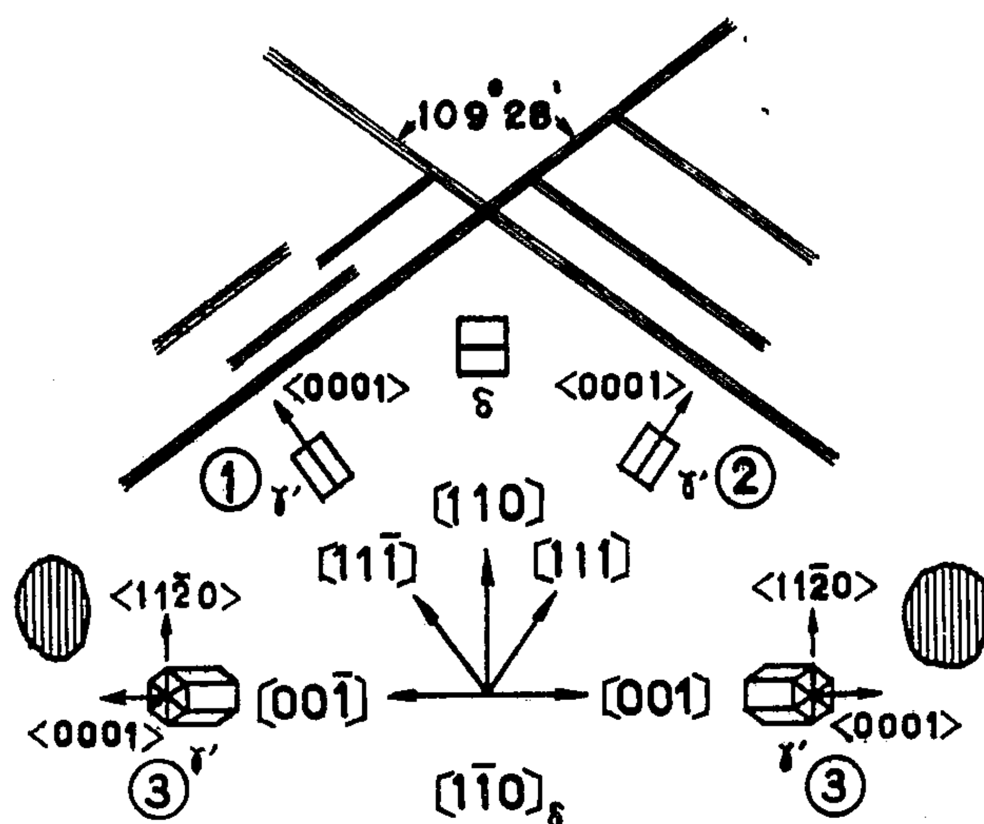


Fig. 3 *b*. — Le dessin explique la relation cristallographique entre les cristaux des précipités de Ag_2Al et ceux de la matrice.

est parallèle à la surface du film (*fig.* 7 et 8). La structure des cristaux de phase γ' est semblable à celle des cristaux de molybdénite et de graphite, tous ces cristaux sont d'ailleurs du même système (hexagonal), et la croissance de ces trois espèces de cristaux est peut-être la même.

Bien que les diagrammes de microdiffraction ne soient pas reproduits dans cette Note, ils ont toujours été pris, et l'aire sélectionnée a été marquée sur l'image selon une méthode déjà décrite (6).

(*) Séance du 7 janvier 1963.
(1) N. TAKAHASHI, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2391.
(2) N. TAKAHASHI, 5e *Congrès international de Microscopie électronique*, Philadelphie, 1962.
(3) A. SAULNIER, 4e *Congrès international de Microscopie électronique*, Berlin, 1958, p. 390.
(4) W. T. READ, *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, 1953, p. 178.
(5) M. J. WHELAN et P. B. HIRSCH, *Phil. Mag.*, 2, 1957, p. 1121 et 1303.
(6) G. DUPOUY F. PERRIER et L. DURRIEU, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 615.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des vapeurs nitreuses sur l'anthracène. Obtention d'un nouveau dérivé dinitré par fixation de* N_2O_4 *et d'un nitro-nitrate par fixation de* $N_2O_4 + O$. Note (*) de MM. **Charles Dufraisse, Jean Rigaudy** et **Kha Vang Thang**.

On montre que le peroxyde d'azote N_2O_4 réagissant sur l'anthracène dans des conditions très douces peut donner deux sortes d'additions en méso : une addition symétrique qui conduit aux deux stéréoisomères du dinitro-9.10 dihydro-9.10 anthracène VIII, composés relativement stables dont l'un seulement était connu, ou une addition dissymétrique, qui s'accompagne toujours de la fixation d'un oxygène supplémentaire et aboutit alors à un autre produit nouveau, très peu stable, le nitro-nitrate II *d*. L'importance relative de chacun de ces modes de fixation dépend considérablement du solvant réactionnel; de plus, celui-ci peut parfois modifier la nature du produit que l'on isole.

Nous avons récemment montré que l'action du peroxyde d'azote sur divers anthracènes mésodisubstitués I (*a*, *b* ou *c*) en solution benzénique aboutissait à la formation presque exclusive de nitro-nitrates II (*a*, *b* ou *c*) résultant d'une fixation de $N_2O_4 + O$, c'est-à-dire de N_2O_5 ([1]). Le caractère exceptionnel de cette addition d'un atome d'oxygène supplémentaire était accentué par le fait que rien d'analogue n'avait été signalé pour l'anthracène lui-même par les divers auteurs qui, depuis longtemps, avaient étudié son cas : aussi avons-nous repris la question pour notre compte.

A la vérité, les données bibliographiques sont quelque peu confuses, voire même contradictoires. La faute en est surtout à la fragilité des corps formés, qui complique les préparations et qui gêne les identifications.

Voici les principales références concernant l'action directe de N_2O_4 sur l'anthracène, mis à part deux travaux, qui, faisant intervenir en outre l'acide azotique, seront envisagés plus loin.

Dès 1880, Liebermann ([2]) opérant sur une suspension dans l'acide acétique isolait, suivant les conditions opératoires, soit un produit F 125°, donné comme étant le nitrodihydroanthranol III, soit un produit F 194°, considéré comme étant le nitrite correspondant IV. En 1904, Meisenheimer [([3a]), ([3b])], utilisant comme solvant le chloroforme, ne retrouvait plus que le produit F 194° et lui attribuait la structure d'un dinitro-9.10 dihydro-9.10 anthracène VIII, en raison de sa stabilité thermique; de plus, il établissait sa facile transformation en nitro-9 anthracène VII, sous l'action des bases. La formule VIII était également admise par de Barry Barnett en 1925, pour l'intermédiaire qu'il n'isolait pas de la transformation de l'anthracène en nitro-9 anthracène ([4]). Enfin, en 1938, Topchiev ([5]) utilisant une solution très concentrée de N_2O_4 dans le chloroforme observait une transformation à 80 % de l'anthracène en dinitro-9.10 anthracène IX.

Nous nous sommes attachés à opérer dans les conditions les plus douces, en solvants neutres, benzène, éther, chloroforme, pour tâcher d'atteindre

les produits primaires de la réaction, sans participation de réactifs autres que N_2O_4. Celui-ci provenait de la calcination du nitrate de plomb.

a. Traité vers 10-15°, l'hydrocarbure en *suspension benzénique* disparaissait rapidement pour faire place à deux produits principaux, qu'on recueillait après concentration à basse température. Tous les deux avaient la composition $C_{14}H_{10}N_2O_4$: l'un, rendement 50 %, F_{inst} 193-194° (décomp.) (benzène-éther), était celui qu'avaient déjà obtenu les auteurs, l'autre était nouveau, rendement 25 %, F_{inst} 251-252° (décomp.) (toluène). La spectrographie infrarouge (*voir* tableau) établit la présence exclusive de groupements —NO_2 dans ces produits et permet par suite de les considérer comme les deux stéréoisomères correspondant à la structure dinitro-9.10 dihydro-9.10 anthracène VIII. Le nouvel isomère, de même que l'ancien, présente une notable stabilité à la chaleur, en accord avec sa constitution, et se transforme facilement en nitro-9 anthracène, VII, lorsqu'on le traite, à température ordinaire, par une solution alcoolique de potasse ou de pyridine.

En éther, les résultats sont sensiblement les mêmes.

b. En chloroforme à 0°, le produit principal, isolé par épuisement à l'éther (Rdt 70 %), est un autre composé nouveau, de formule $C_{14}H_{10}N_2O_5$, correspondant donc à l'addition de N_2O_4 et d'un atome d'oxygène en plus : c'est le nitro-nitrate II *d*, comme le montre la présence dans le spectre infrarouge (*voir* tableau) des bandes caractéristiques des enchaînements C—NO_2 et C—O—NO_2.

Spectres pris sur les solides en suspension dans l'huile de vaseline avec un spectrophotomètre marque Perkin-Elmer, type Infra-Cord 137.

Les positions des bandes d'absorption ont été données en microns pour permettre la comparaison directe avec les données de Brown [7].

Données [7].				Résultats trouvés.					
R_2>CHNO₂ → R_2CHNO_2.	$C.ONO_2$ en α de $C.NO_2$.	C.O.C [8].	CH_3COOR [8].	VIII (F 193-194°).	VIII (F 251-252°).	II *d*.	V *a*.	V *b*.	VI.
6,45	–	–	–	6,48	6,42	6,42	6,46	6,46	6,45
7,30	–	–	–	7,40	7,40	7,37	7,40	7,40	7,35-7,40
–	6,10	–	–	–	–	6,10	–	–	–
–	7,70	–	–	–	–	7,73	–	–	–
–	7,91	–	–	–	–	7,85-7,90	–	–	–
–	–	8,7-9,4	–	–	–	–	9,30	9,31	–
–	–	–	5,71-5,76	–	–	–	–	–	5,8
–	–	–	8,00-8,13	–	–	–	–	–	8,10

Quand la réaction porte sur une suspension de l'hydrocarbure, on trouve, comme corps accessoires, les deux dinitrodihydroanthracènes ci-dessus, VIII, tandis que le dinitro-9.10 anthracène, IX, est le seul produit secondaire quand on opère sur l'hydrocarbure entièrement dissous.

Ce nitro-nitrate II *d* fond instantanément à 131-132°. Il est remarquable par son instabilité. Dès la température ambiante il commence à s'altérer très rapidement et ses analyses, pour donner des valeurs correctes, doivent être exécutées dans les toutes premières heures qui suivent sa préparation. Sa décomposition spontanée, ou accélérée par la chaleur, donne principalement le nitro-9 anthracène, VII (Rdt 90 % au reflux du benzène), avec un peu de nitro-9 anthrone, X. La même réaction se produit avec les bases. Les alcools méthylique et éthylique donnent à chaud, en rendements élevés (80 %), les éthers nitrodihydroanthracéniques, V*a*, V*b*.

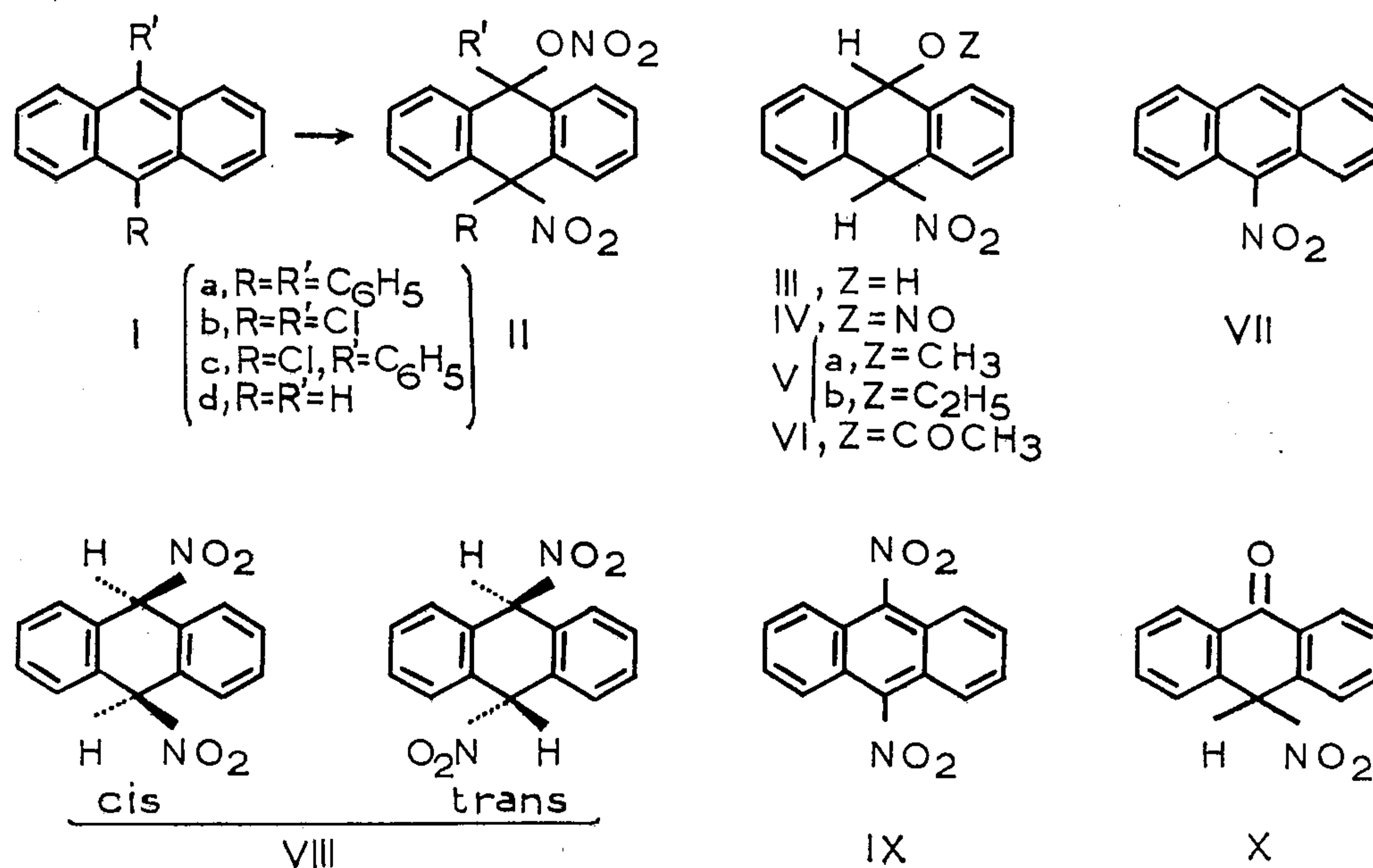
Ces éthers étant déjà connus, on s'est borné à préciser leurs points de fusion instantanée et à confirmer leurs constitutions par les spectres infrarouges (*voir* tableau) : éther méthylique, $C_{15}H_{13}O_3N$, V*a*, F_{inst} 206-208° [au lieu de 180-183° ([3b])], éther éthylique, $C_{16}H_{15}O_3N$, V*b*, F_{inst} 172-173° [au lieu de 160° ([6])].

c. Cette structure II *d* avait été précédemment attribuée par Meisenheimer ([3b]) à un composé instable obtenu, non plus par N_2O_4, mais par l'acide azotique (NO_3H de $d = 1,4$) sur l'anthracène en suspension dans le chloroforme. Toutefois, l'auteur donnait comme point de fusion 78-79°, au lieu de 131-132° trouvé pour notre produit. Reprenant alors la réaction de l'auteur, d'après ses données, nous avons obtenu, non pas le corps indiqué, mais, là également, notre composé II *d* (Rdt 65 %, avec 15 % de dinitro-9.10 anthracène, IX, et des traces de nitro-9 anthrone, X). L'énorme écart entre les points de fusion, 53°, n'autorise pas à admettre l'identité des deux produits, à moins d'attribuer cette discordance aux modes de déterminations des fusions et à leurs grandes divergences dans les cas de corps fragiles comme le nitro-nitrate en question. Nos points de fusion, rappelons-le à cette occasion, sont pris suivant la technique de fusion instantanée au bloc Maquenne, la seule (avec celles qui en dérivent) à donner toujours des chiffres reproductibles, donc comparables. Hormis cette supposition d'une identité des deux corps, malgré l'apparence d'un désaccord entre les points de fusion, on pourrait aussi envisager le composé de Meisenheimer comme le stéréoisomère du nôtre, son apparition ancienne, mais non retrouvée par nous, étant à rapporter à des facteurs indéterminés de l'opération. En définitive, on manque d'information pour décider de la nature du corps prétendûment caractérisé par le point de fusion 78-79°; par suite, notre nitro-nitrate II *d* doit être considéré comme nouveau.

Des observations analogues sont à faire au sujet du supposé *nitro-nitrite*, IV, F 125°, que le même auteur pense avoir obtenu ([3b]) par action des vapeurs nitreuses sur l'anthracène dans un mélange d'acides azotique et acétique. Là encore, nos expériences de contrôle sont en contradiction avec ce résultat : elles n'ont abouti à rien d'autre qu'à un mélange de nitro-nitrate II *d* (45 %), de nitro-anthrone X (20 %) et de dinitro-9.10 anthracène, IX (5 %), sans donner à soupçonner la présence d'un produit corres-

pondant au *nitro-nitrite* annoncé. Quant à la caractérisation présumée de ce corps par transformations en nitro-éthers au moyen des alcools, elle n'est que le fait du nitro-nitrate. En conséquence, le *nitro-nitrite* IV est à considérer comme toujours inconnu.

d. La question de l'origine du nitro-nitrate II *d* s'est posée ici, comme pour ceux qui ont été décrits antérieurement (1). Ce corps pourrait provenir de l'oxydation par N_2O_4 du nitro-nitrite IV hypothétique, qui serait alors formé intermédiairement par fixation de $\cdot NO_2$ sur l'un des méso-sommets et de ·ONO sur l'autre [*voir* (1)]. D'après ce schéma, la suroxydation du groupement —ONO serait postérieure à la réaction additive; mais rien ne le prouve pour l'instant.



Ce qui ressort au contraire avec clarté des présents résultats venant après ceux (1) qui ont été obtenus avec les anthracènes disubstitués I (*a*, *b* ou *c*) c'est que, le rôle très important du substrat étant mis à part, le solvant peut, lui aussi, exercer une influence déterminante sur le cours de la réaction. Ainsi le remplacement du chloroforme par le benzène ou l'éther vient-il favoriser ici la formation des dérivés dinitrés VIII aux dépens du nitro-nitrate II *d*. Un rapprochement est à faire avec l'addition de N_2O_4 aux oléfines pour laquelle divers auteurs [(9), (10), (11)] ont constaté que la formation de dérivés dinitrés se trouve également favorisée par l'emploi de solvants qui, tels que l'éther, sont susceptibles de donner des complexes de coordination avec le réactif. Il est à remarquer que c'est aussi le cas du benzène [*voir* (12)].

e. Pour terminer, nous avons repris l'action du peroxyde d'azote sur l'anthracène, en suspension dans l'*acide acétique*, c'est-à-dire dans les

conditions où Liebermann ([2]) pensait avoir obtenu le nitrodihydroanthranol III. Du précipité formé on a séparé, grâce à leurs moindres solubilités dans l'éther, les deux stéréoisomères VIII, mais seulement en faibles quantités, le produit principal se révélant être dans ce cas le nitroacétate VI, $C_{16}H_{13}O_4N$, F_{inst} 136-137° (méthanol), déjà obtenu par Meisenheimer ([3b]) dans l'action de NO_3H ($d = 1,4$) sur la suspension acétique d'anthracène [F d'après ([3b]) 120°] et dont nous confirmons la structure au moyen du spectre infrarouge (*voir* tableau). Ce n'est donc pas le *nitrodihydroanthranol* III qui se fait dans cette réaction, et, manifestement, ce n'est pas non plus le *nitro-nitrite* IV, qu'une coïncidence fortuite de points de fusion avait suggéré à Meisenheimer ([3b]).

Au reste, la production du nitrodihydroanthranol III dans les conditions fixées par Liebermann apparaît comme fort peu vraisemblable, ainsi qu'il ressort déjà des considérations développées par Meisenheimer, d'une part ([3b]) et de Barry Barnett, de l'autre ([13]). A en juger par la fragilité de son ester nitrique II *d* relatée ci-dessus, et la tendance de ce corps à passer *spontanément* au nitro-9 anthracène, VII, par éjection des éléments de l'acide nitrique, il est probable que le carbinol libre aura une propension plus grande encore à donner le même dérivé nitré par perte d'eau. Son isolement, s'il est possible, exigera, pour sûr, des précautions exceptionnelles.

En conclusion, les seuls corps résultant de l'*action directe* de N_2O_4 sur l'anthracène, qui soient isolables dans l'état actuel de la question, sont au nombre de trois, savoir : deux produits d'addition simple, qui sont les dérivés dinitrés stéréoisomériques VIII, et un produit d'addition avec oxygénation supplémentaire, qui est le nitro-nitrate II *d*, deux sur les trois étant décrits ici pour la première fois.

Les autres corps signalés par les auteurs, ou bien n'ont pas été retrouvés (cas du nitro-nitrite, IV, et du nitrodihydroanthranol, III), ou bien sont des produits de réactions secondaires des trois corps précédents (nitro-9 anthracène, VII; dinitro-9.10 anthracène, IX; nitro-9 anthrone, X; nitro-éthers, V, et nitro-acétate, VI).

(*) Séance du 2 janvier 1963.

([1]) CH. DUFRAISSE, KHA-VANG-THANG et J. RIGAUDY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1705; KHA-VANG-THANG, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3277.

([2]) C. LIEBERMANN et L. LINDEMANN, *Ber.*, 13, 1880, p. 1584.

([3]) J. MEISENHEIMER et E. CONNERADE : *a. Ber.*, 33, 1900, p. 3547; *b. Ann.*, 330, 1904, p. 133.

([4]) E. DE BARRY BARNETT, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 2040.

([5]) P. P. SHORIGIN, A. V. TOPCHIEV et V. A. ANANINA, *J. Gen. Chem.* (U. R. S. S.), 8, 1938, p. 981; cf. *Chem. Abstr.*, 1939, p. 3781; A. V. TOPCHIEV, *Nitration of Hydrocarbons*, Pergamon Press, London, 1re éd., 1959, p. 239.

([6]) A. G. PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 59, 1891, p. 634.

([7]) J. F. BROWN, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6341.

([8]) A. D. CROSS, *Introduction to Pratical Infra-Red Spectroscopy*, Butterworths Scientific Publications, London, 1re éd., 1960, p. 60 et 64.

(9) A. MICHAËL et G. H. CARLSON, *J. Org. Chem.*, 5, 1940, p. 1.
(10) N. LÉVY et CH. W. SCAIFE, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 1093 et suiv.
(11) B. RUBIN, H. H. SISLER et H. SHECHTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 877.
(12) H. H. SISLER, *J. Chem. Educ.*, 34, 1957, p. 558.
(13) E. DE BARRY BARNETT, J. W. COOK et M. A. MATTHEWS, *J. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 1998.

(Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles, 10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.*)*

MINÉRALOGIE. — *Étude en microscopie et microdiffraction électroniques de la boehmite formée lors de l'altération de l'albite.* Note (*) de M. **Jean Wyart**, Mme **Agnès Oberlin** et M. **Cyril Tchoubar**.

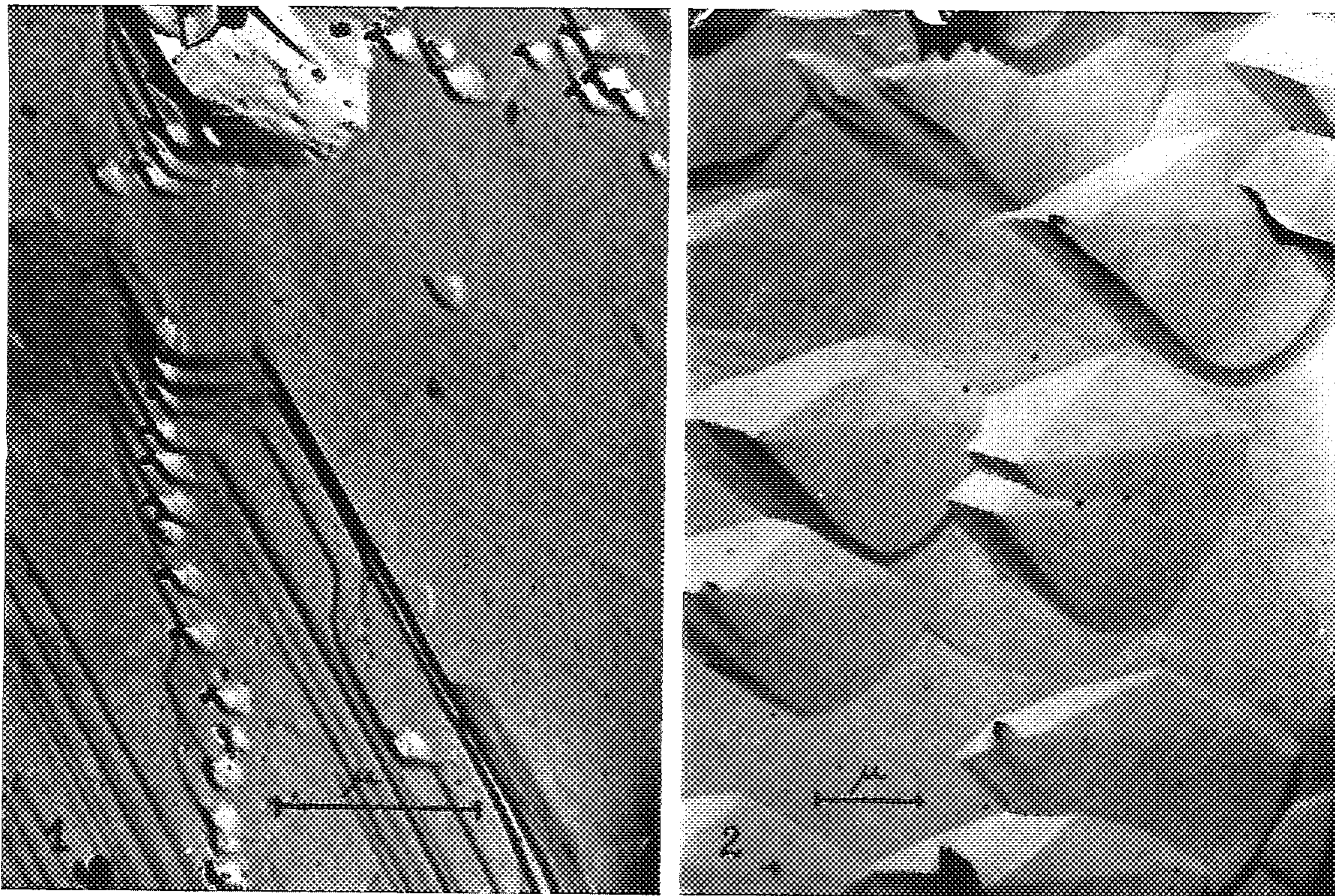
Des monocristaux d'albite ont été altérés à l'autoclave en présence d'eau contenant du gaz carbonique sous pression. L'étude de microscopie et microdiffraction électroniques des répliques transfert effectuées sur une face de clivage (001) a montré d'abord l'apparition de figures de corrosion, puis la formation de boehmite. Celle-ci se présente d'abord en paquets de fibres grossièrement parallèles entre elles, puis évolue en monocristaux bien formés.

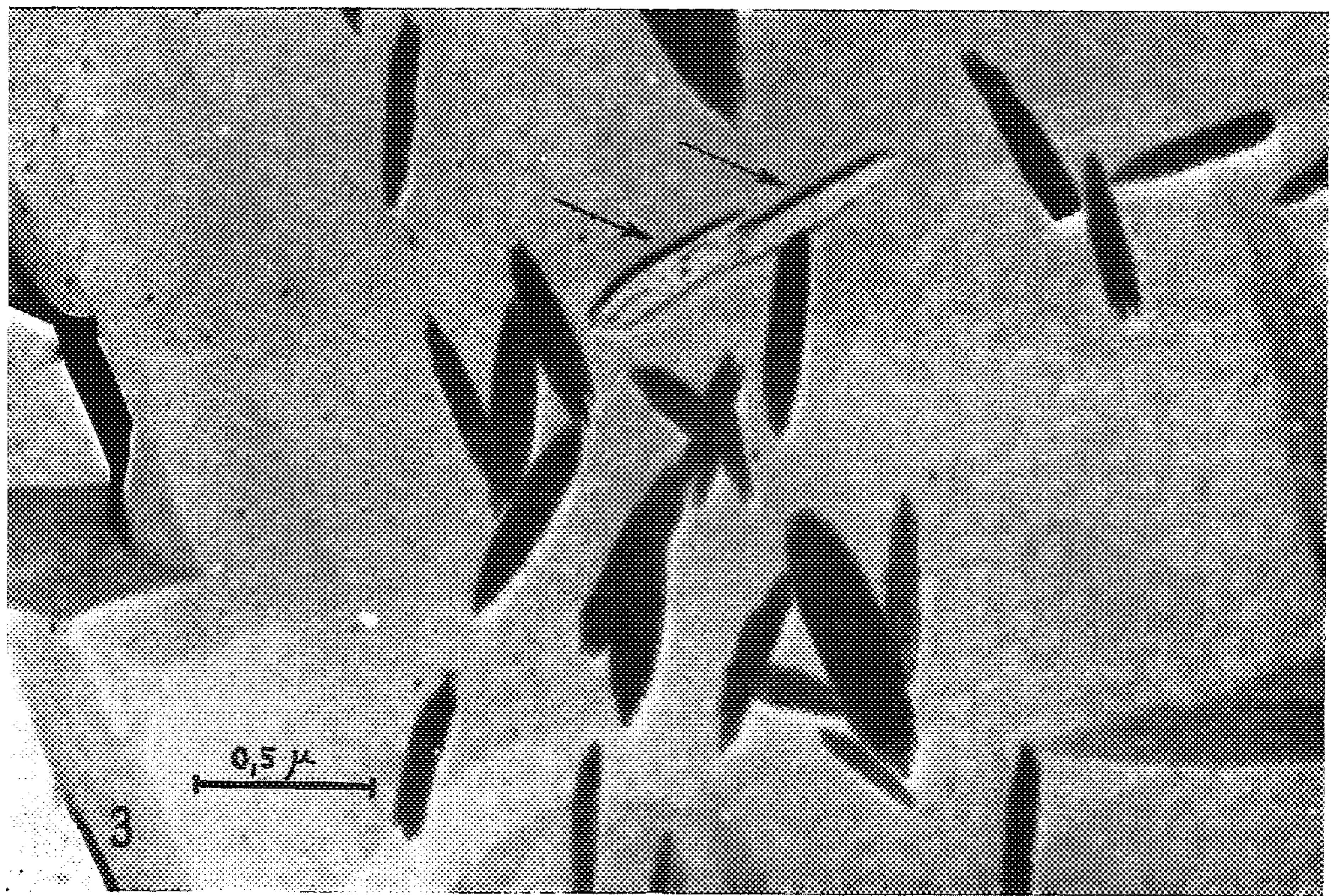
Dans un précédent travail (1), Lagache, Wyart et Sabatier ont étudié l'altération de l'albite en poudre, à l'autoclave à 200°C en présence d'eau contenant du gaz carbonique sous pression. Ces auteurs ont montré que chaque constituant du feldspath passait en solution de façon très différente : les alcalins se dissolvent régulièrement, sans limite supérieure de solubilité; la silice atteint rapidement sa concentration de saturation; enfin l'alumine n'a été retrouvée dans la solution qu'en quantité très faible, ce qui montre la possibilité de sa concentration dans le résidu insoluble. Cependant, l'examen aux rayons X du feldspath altéré n'a pas permis d'identifier les produits insolubles formés.

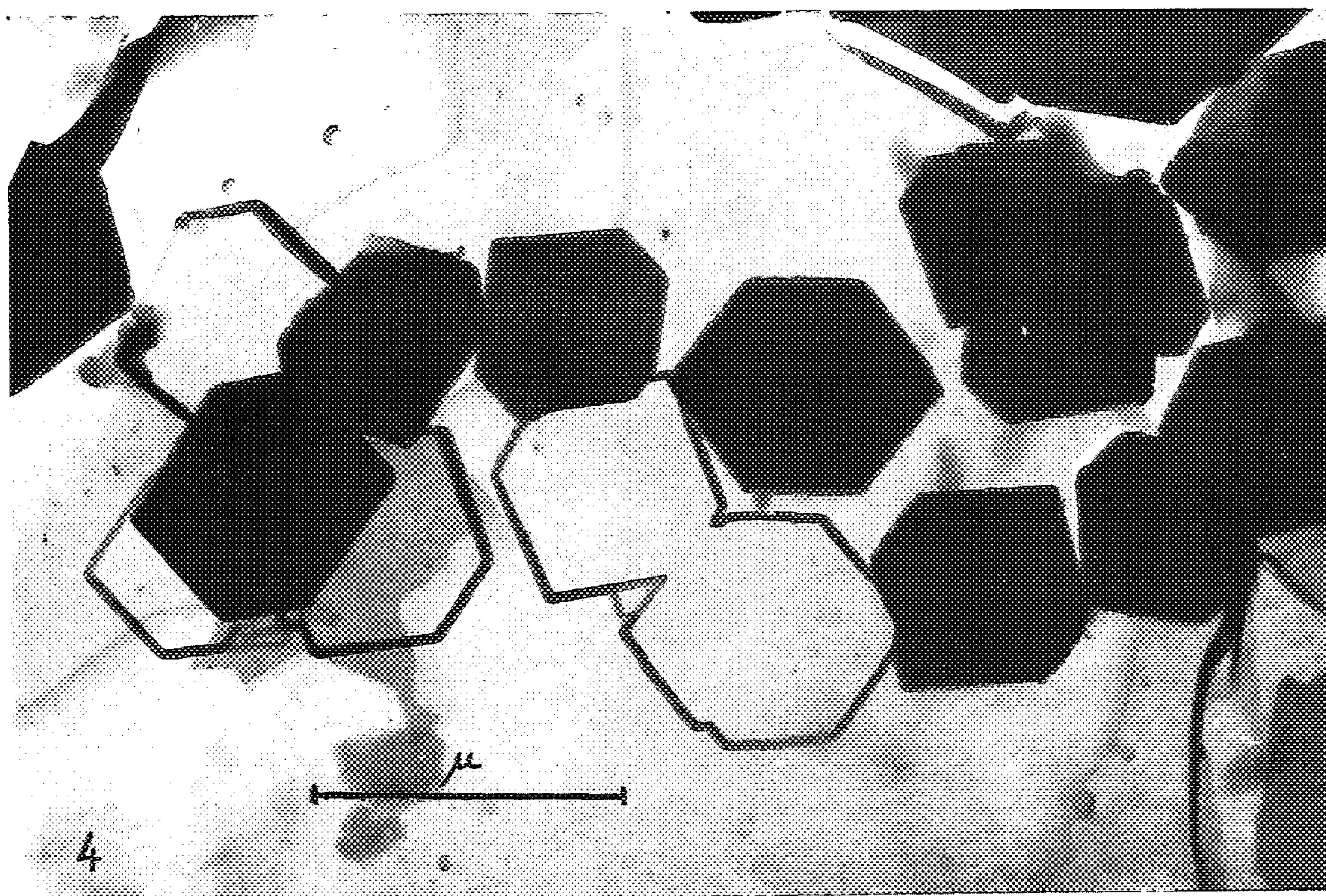
Afin de déterminer la nature de ces produits insolubles nous avons repris les mêmes expériences en utilisant un monocristal d'albite clivé suivant la face (001). Le même cristal a été altéré dans l'autoclave durant des temps variant de quelques heures à quelques jours, en utilisant chaque fois une solution fraîche. Après chaque expérience le monocristal a été séché, une empreinte de la face de clivage a été effectuée et examinée au microscope électronique. La technique de préparation choisie avait pour but de recueillir l'ensemble des produits formés à la surface du cristal et, en même temps, de mettre en évidence le relief de la face étudiée (*réplique transfert*). Ceci a été réalisé en arrachant une mince couche de carbone évaporée directement sur l'albite.

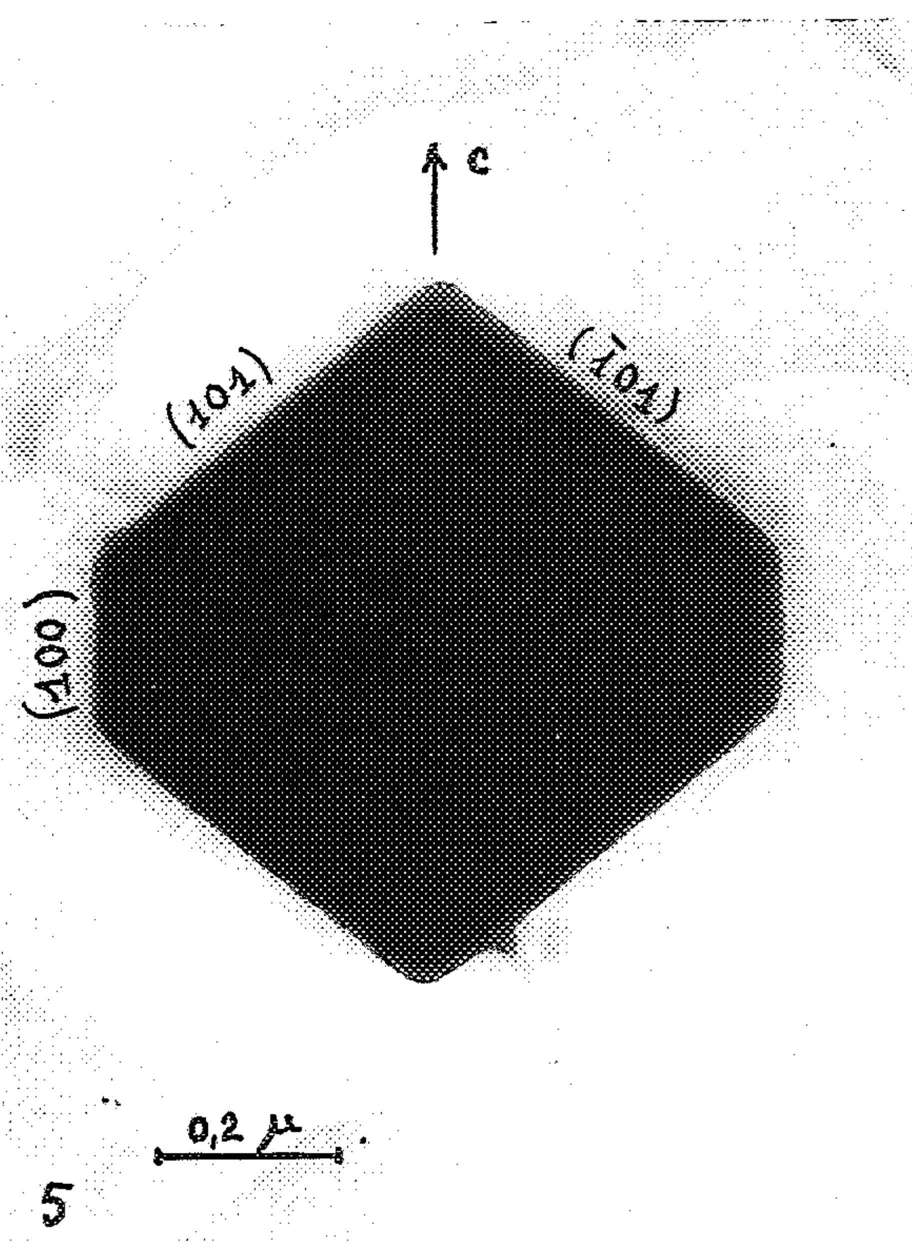
Dès le début de l'attaque, des figures de corrosion apparaissent à la surface de l'albite (*fig.* 1). Celles-ci présentent une orientation unique montrant que le cristal n'est pas maclé. Lorsque l'altération progresse, les figures de corrosion se développent en surface et en profondeur (*fig.* 2). Après plusieurs heures d'attaque, à côté des figures de corrosion, apparaissent des faisceaux de fibres grossièrement parallèles entre elles : la figure 3 en montre l'aspect. La plupart de ces faisceaux ont été arrachés de la surface de l'albite par la *réplique transfert*. Toutefois, en certains points de cette dernière, seule subsiste l'empreinte de ces amas de fibres (flèches sur la figure). Ceci confirme donc que les particules observées se sont bien déposées sur la face de clivage. Les examens effectués à fort grossissement ont montré que les paquets de fibres sont constitués d'éléments plus ou moins bien orientés entre eux, de largeur voisine de 50 Å.

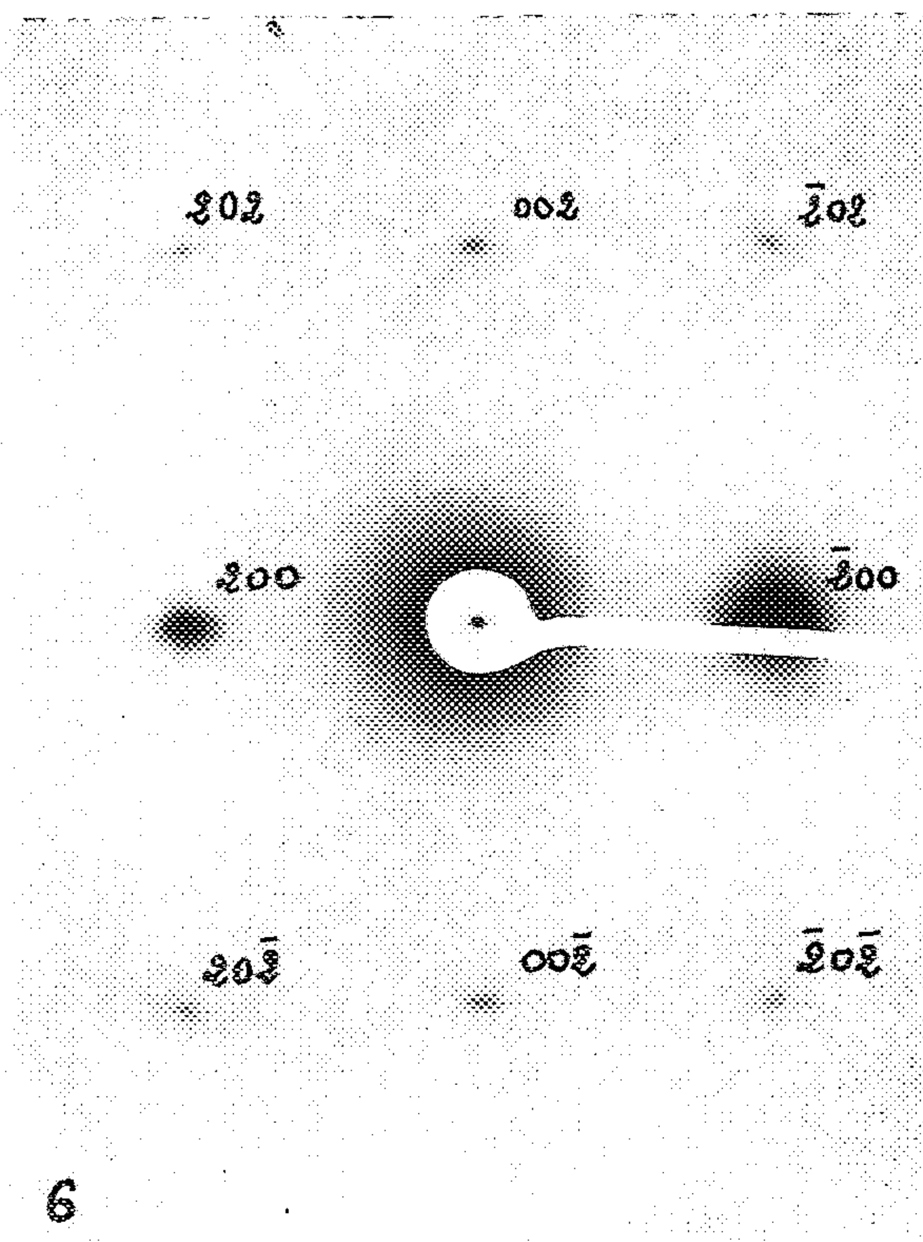
M. JEAN WYART, Mme AGNÈS OBERLIN et M. CYRIL TCHOUBAR.






μ
4


c
(101)
(1̄01)
(100)
0,2 μ
5


202
002
2̄02
200
2̄00
202̄
002̄
2̄02̄
6

En fonction du temps, les particules évoluent pour former des microcristaux en plaquettes. Au début de la formation de ceux-ci, les fibres y sont encore parfaitement décelables, puis disparaissent complètement en fin de vieillissement. De tels cristaux et leurs empreintes sont visibles sur la figure 4.

Les particules en plaquettes ont été étudiées en microdiffraction électronique et chacune d'elles conduit à un diagramme de monocristal. Les taches de ces diagrammes correspondent aux réflexions $h0l$ de la boehmite (AlOOH), c'est-à-dire à un cristal dont la face (010) est perpendiculaire au faisceau d'électrons. En effet, les mesures effectuées sur les diagrammes conduisent à retrouver les paramètres a et c de la boehmite [(2), (3)] :

	I (2).	Diffraction électronique.	II (3).
a (Å)	3,69	3,67	3,68
c (Å)	2,86	2,85	2,86

En orientant correctement les diagrammes par rapport aux particules, il est possible de fixer les notations des faces latérales de ces dernières. C'est ainsi que la comparaison des figures 5 et 6 permet d'identifier le pinacoïde de la figure 5 comme étant {100} et les quatre autres faces comme étant celles du prisme {101}, le cristal étant posé sur une face (010). Dans les cristaux où se voient encore la direction des fibres, celle-ci est toujours parallèle à [001]. D'autre part, le tableau ci-dessous montre un bon accord entre les valeurs des angles mesurés sur le contour des particules et celles des angles correspondants calculés pour la boehmite :

	Angle.	
	calculé.	mesuré.
$\widehat{(100), (101)}$	127°47'	129°
$\widehat{(101), (\bar{1}01)}$	104°26'	104°

Les résultats précédents sont à rapprocher des études faites au microscope électronique sur des cristaux de boehmite hydrothermale [(3), (4)]. En effet, ceux-ci se présentent fréquemment en prismes orthorhombiques aplatis suivant (010). D'autre part, il a été montré que seule la boehmite est stable dans les conditions expérimentales choisies (4).

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) M. Lagache, J. Wyart et G. Sabatier, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2296.

(2) W. O. Milligan et J. L. Mc Atee, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 273.

(3) H. Bosmans et P. Michel, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1532.

(4) J. W. Newsome, H. W. Heiser, A. S. Russell et H. C. Stumpf, *Alcoa Technical*, Paper n° 10, 1960.

(*Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences, Sorbonne.*)

PHYSIOLOGIE. — *Les centenaires.* (*) Note de M. **Léon Binet.**

Cent ans de vie..., ces mots ne peuvent laisser indifférents ni les biologistes ni les médecins, ni les humains qui aiment la vie.

Aux centenaires, de nombreuses publications ont été consacrées :

En 1842, Ch. Lejoncourt a présenté une belle *Galerie des centenaires, anciens et modernes* en soulignant le cas célèbre de Thomas Pack, laboureur anglais mort à Londres à l'âge de 152 ans; mais peut-être faut-il émettre quelques doutes sur le contrôle de l'état civil à cette époque? Alexandre Lacassagne, dans son beau livre sur *La verte vieillesse* (1919-1924), montre L. Cornaro mourant à 99 ans ou à 105 ans, suivant les diverses remarques de l'état civil. Au cours de sa 99e année (1931), A. Guéniot, ancien président de notre Académie de Médecine, écrit un Ouvrage *Pour vivre cent ans ou l'art de prolonger ses jours.* Citons aussi les œuvres de P. Flourens sur *La longévité humaine et sur la quantité de vie sur le globe* et le livre de A. Legrand intitulé : *La longévité à travers les âges.* Les études consacrées à Fontenelle sont bien connues. La Sorbonne ne manquait pas, il y a quelque temps, de rendre hommage à la mémoire de ce dernier. André Maurois nous l'a dépeint : « A 98 ans, il dînait encore en ville..... Une vieille amie (elle avait 103 ans) lui dit un jour : « La mort nous a oubliés ». Il mit un doigt sur ses lèvres : « Chut », murmura-t-il.... Enfin, quand il fut à un mois du centième anniversaire de sa naissance, la mort s'avisa que ce mortel avait eu sa large part d'immortalité. » Nous ne saurions oublier les commentaires de P. Delore ([1]), les remarques de Roland Pressat ([2]), le livre de Benedict ([3]). Enfin, rappelons la dissertation inaugurale de F. Obrecht ([4]), soutenue en Suisse.

De toutes récentes enquêtes (et nous remercions les confrères qui ont bien voulu nous aider) nous apprennent qu'en France, pour une population de 47 500 000 habitants, on relève un chiffre de centenaires voisin de l'ordre de 300. La Préfecture de la Seine a bien voulu nous communiquer qu'à Paris, sur les centenaires, il y avait en 1954, pour des sujets nés en 1855, 22 femmes et 4 hommes et pour ceux nés en 1856, 35 femmes et 11 hommes. Ainsi doit-on noter une prédominance du sexe féminin. La plupart des centenaires ont eu une situation modeste, ayant souvent exercé un métier humble.

Dans notre étude sur les centenaires, il nous est agréable d'abord de citer, habitant près de l'Institut, un homme né en mars 1863, donc actuellement dans sa 100e année et sur lequel nous possédons des données très sûres. Attaché durant toute sa carrière au Ministère des Affaires Étrangères, notre sujet s'est consacré depuis sa retraite à la « visite des malades des hôpitaux ». A 93 ans, il avait fait une chute dans son appartement, avec fracture du col du fémur; opéré, il décida qu'il recommencerait à marcher

et se soumit à des exercices de gymnastique et de rééducation fonctionnelle afin de pouvoir descendre ses escaliers et circuler dans la rue, ce qu'il accomplit avec une canne jusqu'à l'âge de 97 ans. Actuellement, il est presque sourd; par contre, il lit très bien avec des lunettes et les journaux et les revues. Sa mémoire est étonnante. Il a beaucoup de cheveux blancs, des yeux bleus très jeunes et un regard limpide. Il a beaucoup d'appétit, un système cardio-vasculaire en excellent état avec une tension artérielle remarquablement bonne (de jeune marié, dit son médecin). Il vit avec sa compagne de toujours, âgée de 92 ans, l'un et l'autre ayant célébré depuis longtemps leurs noces de diamant.

A cette observation, nous voudrions ajouter une étude biologique portant sur une autre centenaire, Berthe G., née le 12 novembre 1862, ancienne lingère, pesant 35,500 kg, mesurant 1,385 m et qui a pu être examinée dans notre Service grâce à l'amabilité des Prs F. Bourlière et H. Péquignot.

Orpheline de mère à 5 ans et de père à 7 ans (tous les deux morts de tuberculose pulmonaire), elle a été élevée par les Sœurs de Saint-Vincent-de-Paul qui lui ont appris le métier de lingère et de brodeuse, métier qu'elle pratiqua durant toute sa vie active. Depuis 21 ans, elle est pensionnaire de la maison de retraite de Chardon-Lagache.

Dans les antécédents de notre patiente, on enregistre un épithélioma de la région frontale gauche, opéré il y a 4 ans et un épisode pulmonaire aigu il y a 2 ans. Aujourd'hui, cette personne continue à se déplacer; sa vision, son audition, sa phonation sont bonnes : sa tension artérielle est normale. C'est dire tout l'intérêt de soumettre cette pensionnaire à diverses explorations biologiques et nous croyons devoir résumer ici les résultats des recherches de laboratoire, qui ont pu être menées à bien grâce à la savante équipe du Centre de Gérontologie Sainte-Périne, en particulier Mlle M. Bochet et Mme Vallery-Masson.

Les explorations sanguines ont donné les chiffres suivants :

Numération globulaire (hématies)	3 700 000 par mm^3
Numération des éosinophiles ([5])	160 »
Glycémie	0,86 g/l
Urée	0,60 »
Vitesse de sédimentation :	
Après 1 h	10 mm
» 2 h	27 »
» 24 h	92 »
Cholestérol total	2,75 g/l
	0,79 »
	1,96 »
β-lipoprotéines	3,60 »
Glutathion total	53,9 mg %
» réduit	48,7 » »
Rapport $\frac{\text{Glutathion total}}{\text{Nombre de globules rouges}}$	1,45

Tous ces résultats — sauf pour le taux de l'urée sanguine un peu trop élevé ainsi que le rapport glutathion/globules rouges — sont remarquablement voisins des chiffres normaux chez l'adulte.

Nous devons souligner dans les urines de notre patiente une forte diminution du taux des 17-cétostéroïdes, métabolites des hormones surrénaliennes, (2 mg par 24 h, alors qu'on dose pour une femme adulte de 6 à 12 mg). De plus, nous dirons que, depuis l'âge de 55 ans (c'est-à-dire depuis 45 ans), les réactions menstruelles sont éteintes.

Étude de la fonction respiratoire et de la production énergétique de base chez notre patiente. — Les facteurs volumétriques du mécanisme respiratoire permettent d'apprécier, dans une certaine mesure, l'efficacité fonctionnelle de la respiration.

La mesure des échanges gazeux entre le sang, les tissus et les poumons est plus significative en ce qui concerne la production énergétique de l'organisme. Celle-ci résulte dans son ensemble de réactions d'oxydation, il est donc facile de l'évaluer par la mesure de l'oxygène consommé dans l'unité de temps.

La *technique* est simple avec l'utilisation d'un spirographe en circuit fermé selon la méthode préconisée autrefois par F. Benedict. La cloche du spiromètre contient de l'oxygène. Le sujet muni d'un raccord buccal et d'un obturateur nasal respire librement durant environ 6 mn dans le circuit contenant une réserve de chaux sodée qui absorbe le gaz carbonique exhalé. Le déplacement de la cloche en regard d'une règle millimétrée permet d'évaluer par une lecture directe la consommation d'oxygène par minute et la production calorique s'en déduit par un calcul rapide.

Chez le sujet à jeun, maintenu dans les conditions d'une dépense énergétique de base, au repos, en équilibre thermique avec le milieu extérieur, il est d'usage de calculer :

Le métabolisme de base en kilocalories par heure et par mètre carré de surface corporelle (déduite du poids et de la taille du sujet par une formule exponentielle due à Du Bois, 1917).

La dépense de fond, en kilocalories totales par 24 h, sans référence aux données anthropologiques.

Les résultats obtenus chez notre centenaire Mlle G. sont consignés dans les tableaux suivants.

Étude de la fonction et des échanges respiratoires.

Mlle B. G.	P.	CV.	VT.	F.	V.	V_{O_2}.	MB.	DF.	Éq.	Ct.
Age : 100 ans	64	0,550	220	22	4,85	113	28	785	4,3	25

Données moyennes normales chez les femmes en fonction de l'âge (selon nos mesures) :

Age.	CV.	V_{O_2}.	MB.	DF.	Éq.	Ct.
50 à 55	2,500	179	32,3	1 255	–	–
60 à 65	2,040	173	31,4	1 210	–	–
70 à 75	1,660	164	30,4	1 142	3,6	28,7
80 à 85	1,600	145	28,5	1 016	4	26,8
85 à 90	1,500	135	27,8	973	–	–

Abréviations conventionnelles : P, pouls; CV, capacité vitale (en l); VT, air courant (en cm^3); F, fréquence respiratoire; V, ventilation (en l/mn); V_{O_2}, consommation O_2 (en cm^3/mn); MB, métabolisme de base (en kcal par heure et par mètre carré de surface corporelle); DF, dépense de fond (en kcal par 24 h); Éq, équivalent respiratoire (*a*); Ct, coefficient d'utilisation O_2 (*b*).

(*a*) Équivalent respiratoire : rapport de la ventilation à la consommation d'oxygène par minute.

(*b*) Coefficient d'utilisation de l'oxygène = quantité d'oxygène utilisé pour 1 l d'air ventilé. L'équivalent respiratoire augmente avec l'âge. Le coefficient d'utilisation de l'oxygène diminue avec l'âge

Nous n'avons pas manqué de soumettre notre patiente à l'*oxymétrie*. Le degré de saturation du sang artériel en oxygène est une donnée physiologique importante qui traduit le rapport entre l'oxyhémoglobine et l'hémoglobine totale dans le sang artériel. Cette valeur s'exprime par le symbole SaO_2. Chez le sujet normal respirant l'air atmosphérique au niveau de la mer, elle est de 98 %, ce qui signifie que l'hémoglobine est presque totalement saturée dans ces conditions. Cette valeur moyenne varie peu avec l'âge. Au cours de nos recherches sur les personnes âgées, nous avons observé une saturation moyenne de 97,2 % chez 14 sujets des deux sexes entre 69 et 88 ans. Ici, nous avons utilisé l'oxymètre perfectionné de Wood qui permet un dosage instantané au moyen d'une cellule photo-électrique adaptée au pavillon de l'oreille (oxymétrie indirecte transcutanée). La méthode est fondée sur l'absorption sélective de la lumière par la cellule photoélectrique à travers le sang artérialisé du pavillon de l'oreille. L'énergie développée dans le circuit galvanométrique dépend du rapport entre l'oxyhémoglobine et l'hémoglobine totale, c'est-à-dire du degré de saturation en oxygène du sang artériel.

Appliquée à notre centenaire à la suite d'un contrôle chez un sujet normal présentant une SaO_2 de 98 %, cette méthode a donnée chez notre patiente un chiffre très voisin de la normale : $SaO_2 = 96{,}8$ %.

Des examens rapportés, comment ne pas retenir ceux qui concernent la fonction respiratoire?

Retenons chez M[lle] B. G., centenaire dont nous avons analysé les facteurs biologiques sanguins et la composition des urines, et exploré l'activité fonctionnelle respiratoire :

1° la très forte réduction de la capacité vitale;

2° l'abaissement de son métabolisme de base;

3° la forte diminution de la dépense de fond.

Mais il ne faut pas oublier qua la production énergétique totale est en rapport avec le poids et la taille, faible dans le cas qui nous retient.

Selon les mesures de Benedict, la dépense de fond chez les jeunes serait d'environ 1100 cal pour une taille de 1,39 m et un poids de 35 5,kg, dans

une période de la vie humaine dans laquelle le métabolisme est particulièrement intense.

Compte tenu de la proportion relativement élevée du squelette et des tissus conjonctifs dans l'âge extrême en regard du protoplasme fonctionnellement actif, le chiffre de 785 kcal par 24 h dans les conditions basales reste remarquable.

Par ailleurs, nous n'avons pas constaté de symptômes de dégénérescence du système nerveux central et la mémoire, surtout lointaine, est remarquable chez cette personne. Ses yeux vifs, son teint, ses cheveux à peine blancs, son aménité et sa gaieté nous frappent.

Le vie est une flamme et sans doute chez notre centenaire, cette flamme est amoindrie, mais elle éclaire son regard (6) et éveille encore ses plus anciens souvenirs, très pittoresques. Quelle machine électronique serait capable d'un fonctionnement quotidien précis comparable à cette « héméostasie », « à cette mémoire » psychique étonnante pendant cent ans ?

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) P. Delore, A. Marin et R. Lambert, *La Presse Médicale*, 65, n° 24, 1957, p. 551; *Rev. franç. gérontologie*, 5, 1959, p. 492.

(2) R. Pressat, *Le Concours Médical*, 81, 1959, p. 4309.

(3) F. G. Benedict et H. F. Root, *New England J. Med.*, 211, 1934, p. 521.

(4) F. Obrecht, *Inaugural dissertation*, Berne, 1951.

(5) L'éosinopénie [que nous avons eu l'occasion de signaler chez de nombreux sénescents (*La Presse Médicale*, 59, 1951, p. 305)] n'existe pas chez notre centenaire.

(6) Répétons avec le poète que « dans l'œil du vieillard, on voit de la lumière ».

MÉCANIQUE. — *Le problème de la synchronisation des vérins dans le relevage de masses imposantes.* Note (*) de M. **Gustavo Colonnetti.**

C'est un problème qui se présente toujours plus fréquemment dans la technique moderne, et qui peut acquérir une importance décisive lorsque la distribution des charges à soulever est inconnue. Tel est le cas du sauvetage des temples d'Abou-Simbel, où la parfaite synchronisation des appareils de levage est condition essentielle pour la bonne réussite de l'opération (1).

Rappelons le très récent relevage du pont Lafayette en gare de Paris-Est; pont constitué par des poutres en béton armé dont on connaissait très bien les dimensions et la structure. Au moment du relevage on a constaté que les forces de levage réellement mises en jeu à chaque appui étaient bien plus fortes que celles prévues (2).

A plus forte raison toute prévision doit être considérée comme illusoire lorsqu'il s'agit, comme dans le cas d'Abou-Simbel, de relever des masses imposantes, notoirement hétérogènes et fissurées.

On est alors contraint à abandonner les ordinaires vérins hydrauliques dont la synchronisation des déplacements est impossible : alimentés tous par la même pression du fluide, ils tendent à soulever la masse inégalement, toutes les fois que son poids n'est pas distribué uniformément.

La solution qui se présente alors à notre esprit est inévitablement celle des vérins mécaniques.

Dans une très remarquable Note parue récemment dans *Civil Engineering* (3) M. E. White signale à ce propos un nouveau type de vérin mécanique, construit par la « Philadelphia Gear Corporation » dans lequel un mouvement continu de soulèvement est réalisé par les déplacements relatifs de deux systèmes de plans inclinés commandés par un moteur électrique.

La « Philadelphia Gear Corporation » a réussi à résoudre le problème de la synchronisation de deux (ou plus) vérins de ce genre en les faisant commander par un même moteur.

Mais là où les vérins sont très nombreux, et un certain nombre de moteurs sont appelés à travailler simultanément, leur synchronisation présente des difficultés qui peuvent devenir insurmontables lorsque croît leur puissance.

C'est pourquoi je n'hésite pas à leur préférer les vérins hydrauliques à contrôle mécanique de la course, construits par la « Fiat Grandi Motori » de Turin (4). Dans ces vérins la charge est entièrement supportée par l'huile en pression; cette pression étant variable de vérin à vérin, et automatiquement déterminée *dans chaque vérin* (en raison de l'effort qu'il est appelé à développer) par un appareil mécanique de commande dont

la puissance absorbée est très faible et, en tout cas, pratiquement indépendante de la charge à soulever ([5]).

La synchronisation des moteurs devient alors très facile, et, quel que soit le procédé qu'on adoptera pour l'obtenir, elle pourra être réalisée avec une précision extrême.

S'éloigner de cette solution dans le cas des temples d'Abou-Simbel serait, à mon avis, très dangereux ([6]) et nous exposerait au risque de ne pouvoir assurer la conservation de la planéité et de l'horizontalité du plateau de base qui supporte les imposantes masses à soulever : condition absolue et indérogeable pour que les deux temples de Ramsès II et de la Reine Nefertari puissent rejoindre sains et saufs leurs nouvelles positions sur les rives du lac qui va se former en amont du grand barrage d'Assouan.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

([1]) G. Colonnetti, *Il progetto italiano per il salvataggio dei templi di Abu-Simbel*, Accademia Nazionale dei Lincei, *Problemi attuali di Scienze e di cultura* (quaderno 49), 1961; *Problemi di conservazione dell'equilibrio interno di una massa rocciosa eterogenea in corso di trasferimento*, Accademia Nazionale dei Lincei, *Rendiconti*, 30, 1961; *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4087.

([2]) Carpentier et Touchot, *Revue générale des Chemins de Fer*, janvier 1961; L. Bouzon, *La technique des travaux*, mars-avril 1962. Les auteurs des deux Notes sont d'avis que la constatation « peut être un enseignement utile dans des cas semblables » et ils en viennent à conclure : « il y a donc lieu d'être très prudent dans l'estimation du poids des ouvrages à relever ».

([3]) Ed. E. White, *Saving the temples of Abu Simbel*, Civil Engineering, août 1962, p. 34.

([4]) G. Colonnetti, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1283.

([5]) G. Colonnetti, *Ricerche sperimentali su di un modello di martinetto idraulico con controllo meccanico della corsa*, Accademia delle Scienze di Torino, *Atti*, 96, 14 novembre 1962.

([6]) G. Colonnetti, *Les temples d'Abou-Simbel en danger*, Pontificia Academia Scientiarum, *Acta*, 4 octobre 1962.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *La notion d'équivalence entre systèmes formels et une généralisation inductive du système dit* New Foundations *de Quine.* Note (*) de M. **William S. Hatcher**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Dans la littérature, la notion d'équivalence entre deux systèmes (logistiques) formels reste en général intuitive ou elle repose sur l'usage des modèles. Nous nous sommes proposé d'examiner d'un point de vue purement syntaxique le rapport entre deux systèmes formels quelconques et en particulier de donner une définition syntaxique de l'équivalence entre systèmes formels. Cet article se borne à l'énoncé de quelques résultats que nous avons déjà obtenus et les détails seront publiés ailleurs. Nous donnons ici une définition d'équivalence entre systèmes formels, tout en définissant aussi plusieurs autres relations de forces différentes. Nous donnons quelques théorèmes concernant la force relative de ces diverses définitions, et la définition d'équivalence est elle-même utilisée pour éclairer la relation entre l'algèbre de Boole et le calcul des propositions. Enfin, en utilisant certains aspects de ces concepts, nous construisons une généralisation inductive Sn ($n \geq 2$) du système des *New Foundations* de Quine.

Dans l'exposé qui suit, quand nous parlons d'un système S, S représente l'ensemble des expressions bien formées du système dont les axiomes sont désignés et pour lequel nous avons spécifié les règles d'inférence primitives [(2), p. 47-63]. Le symbolisme « $A_1, \ldots, A_n \vdash_S B$ » veut dire « il existe, dans S, une déduction formelle de B à partir des hypothèses $A_1, \ldots, A_n$ » où les A_i et B représentent toujours des expressions bien formées de S. Par « une déduction de B à partir des hypothèses A_i » nous entendons une liste finie d'expressions bien formées de S dont B est la dernière ligne et telle que chaque membre de la liste est, soit : 1° une des A_i; 2° un axiome de S; 3° inféré des membres antérieurs de la liste par une règle primitive de S.

Définition 1. — Nous disons que deux systèmes S et S′ sont *isomorphes* s'il existe une bijection Φ de S sur S′ telle que : 1° si $A_1, \ldots, A_n \vdash_S B (n \geq 0)$, alors $\Phi(A_1), \ldots, \Phi(A_n) \vdash_{S'} \Phi(B)$; 2° si $A'_1, \ldots, A'_n \vdash_{S'} B'$, alors $\Phi^{-1}(A'_1), \ldots, \Phi^{-1}(A'_n) \vdash_S \Phi^{-1}(B')$.

Nous avons alors le théorème suivant :

Théorème 1. — *Pour que* S *et* S′ *soient isomorphes, il faut et il suffit qu'il existe une bijection* Φ *de* S *sur* S′ *telle que :* 1° *chaque axiome de* S *a pour image un théorème de* S′; 2° *chaque axiome de* S′ *est l'image d'un théorème de* S; 3° *si à partir des expressions bien formées* $A_1, \ldots, A_n$ *de* S *on peut inférer* B *par une* règle primitive *de* S, *alors* $\Phi(A_1), \ldots, \Phi(A_n) \vdash_{S'} \Phi(B)$ (*nous dirons que* Φ conserve *les règles primitives*); 4° Φ^{-1} *conserve les règles primitives.*

Définition 2. — Nous disons qu'une application Φ de S sur S′ est un *homomorphisme* si : 1° l'image de tout axiome de S est un théorème de S′; 2° Φ conserve les règles primitives. S'il existe une telle application, nous disons que S′ est l'*image homomorphe* de S.

Nous avons la propriété intéressante suivante pour les homomorphismes :

Théorème 2. — *Si* S′ *est l'image homomorphe de* S *et si* S *est « inconsistant », alors* S′ *l'est aussi (par « inconsistant » nous entendons, comme d'habitude, que toutes les expressions bien formées sont des théorèmes).*

En effet, chaque élément A′ de S′ est l'image d'au moins un élément A de S. Comme A est un théorème, il est la dernière ligne d'une déduction formelle. Par induction sur la longueur de cette démonstration formelle de A dans S, nous démontrons que l'image dans S′ de cette déduction est une déduction dans S′ de A′ à partir d'un théorème T′ de S′. Donc, A′ est un théorème de S′.

Nous définissons maintenant une relation d'équivalence à l'intérieur d'un système quelconque S.

Définition 3. — Deux expressions A et B dans S sont dites *e-équivalentes*, et l'on écrit A*e*B, si $A \vdash_S B$ et $B \vdash_S A$.

Il est facile de montrer que la relation *e* est bien une relation d'équivalence dans S.

Définition 4. — Nous disons que deux systèmes S et S′ sont *équivalents* s'il existe une application Φ de S *dans* S′ telle que : 1° chaque élément de S′ qui n'est pas l'image d'au moins un élément de S est *e*-équivalent dans S′ à un élément au moins de S′ qui *est* l'image d'un élément de S; 2° si $A_1, \ldots, A_n \vdash_S B$ $(n \geqq 0)$, alors $\Phi(A_1), \ldots, \Phi(A_n) \vdash_{S'} \Phi(B)$; 3° si $A'_1, \ldots, A'_n \vdash_{S'} B'$, alors $A_1, \ldots, A_n \vdash_S B$ où A'_i et B′ sont des éléments de Φ(S) [Φ(S) est l'ensemble des Φ-images de S dans S′], et où chacun des A_i et B représente un élément quelconque de l'ensemble des images inverses de A'_i et B′ respectivement.

Remarquons que, pour démontrer la symétrie de la relation définie dans la définition 4, on a besoin de l'axiome du choix dénombrable dans la métalangue.

A la différence de la méthode de Kemeny [1], la définition 4 ne fait pas appel à la notion de modèles.

Théorème 3. — *Soit* Φ *un homomorphisme de* S *sur* S′ *tel que : 1° chaque axiome de* S′ *n'a que des théorèmes dans son ensemble d'images inverses; 2° pour chaque expression* A′ *de* S′, *les éléments de l'ensemble des images inverses de* A′ *sont e-équivalents entre eux dans* S; 3° *si à partir des* $A'_1, \ldots, A'_n$ *dans* S′ *on peut inférer* B′ *par une règle primitive de* S′, *alors il existe des expressions* $A_1, \ldots, A_n$, B, *dont chacune est dans la classe de e-équivalence déterminée par l'ensemble des images inverses de* A'_i *et* B′ *respectivement, telles que* $A_1, \ldots, A_n \vdash_S B$. *S'il existe un tel homomorphisme, alors* S *est équivalent à* S′.

Ce théorème repose sur la « compatibilité » qui existe entre l'opération de déduction et la relation d'équivalence e dans un système S. Plus précisément, nous avons la propriété suivante pour un système quelconque S : si $A_1, \ldots, A_n \vdash_S B$, alors $A'_1, \ldots, A'_n \vdash_S B'$ dans S où $A'_i e A_i$ pour chaque i, et $B' e B$ dans S.

Nous avons alors le théorème suivant :

THÉORÈME 4. — *L'algèbre de Boole*, B, *et le calcul des propositions*, P, *sont équivalents.*

Pour faire la démonstration, il faut que B soit mise sous forme d'une *langue formelle* (comme on en a l'habitude avec P) et ne se présente pas de manière non formelle comme « algèbre définie sur un ensemble quelconque » (ainsi qu'on en a l'habitude avec B). La démonstration se fait en établissant une application Φ de B sur P qui satisfait aux hypothèses du théorème 3.

En utilisant les théorèmes et concepts définis plus haut, nous construisons une généralisation inductive du système des *New Foundations* (NF) de Quine [(3), p. 164-165; (4); (5), p. 80-101].

Nous désignons par Sn ($n \geq 2$) un système qui est formalisé dans le calcul des prédicats du premier ordre et dont le seul prédicat primitif est ε_n à n arguments. Sn a en propre (c'est-à-dire en plus des axiomes du calcul des prédicats) les deux schémas d'axiomes suivants :

$$(1) \qquad (\alpha_1, \ldots, \alpha_{n-1})(\varepsilon_n(\alpha_1, \ldots, \alpha_{n-1}, \alpha_n) . \equiv . \varepsilon_n(\alpha_1, \ldots, \alpha_{n-1}, \alpha'_n)) : \supset : \psi \equiv \psi',$$

où ψ' est la même expression que ψ sauf qu'elle contient α'_n à la place de zéro, une, ou plusieurs mentions libres de α_n dans ψ, et $\alpha_1, \ldots, \alpha_{n-1}$ ne sont pas libres dans ψ.

$$(2) \qquad (\exists \alpha_n)(\alpha_1, \ldots, \alpha_{n-1})(\varepsilon_n(\alpha_1, \ldots, \alpha_{n-1}, \alpha_n) . \equiv . \psi),$$

où ψ est n-stratifiée (une généralisation inductive de la notion de Quine), α_n est distinct de $\alpha_1, \ldots, \alpha_{n-1}$, et $\alpha_1, \ldots, \alpha_{n-1}, \alpha_n$ ne sont pas libres dans ψ.

Nous démontrons alors le théorème suivant :

THÉORÈME 5. — *Si* NF *est consistant, alors, pour tout* $n \geq 2$, Sn *l'est aussi.*

La démonstration se fait par induction et procède par l'établissement d'une surjection Φ de S$n+1$ sur Sn qui satisfait aux exigences de la définition 2 et donc du théorème 2. En effet, la correspondance Φ qui est nécessaire est celle qu'on obtient en faisant correspondre à chaque A de S$n+1$ l'expression $\Phi(A)$ de Sn obtenue à partir de A en remplaçant chaque occurrence de $\varepsilon_{n+1}(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_{n+1})$ dans A par $\varepsilon_n(\alpha_2, \ldots, \alpha_{n+1})$.

Les diverses restrictions des variables qui se trouvent dans les deux schémas d'axiomes de Sn (que ces variables n'aient pas de mention libre dans certaines expressions) sont nécessaires à la démonstration du

théorème 5. Par conséquent, S_2 est un peu moins fort que NF. Nous démontrons quand même les schémas suivants dans S_2 :

1° $|\alpha = \alpha'/\psi \equiv \psi'|$, où ψ' est la même expression que ψ sauf qu'on a remplacé α' pour α à zéro, une ou plusieurs de ses mentions libres, et $\alpha = \alpha'$ veut dire $(\beta)\ (\varepsilon_2(\beta, \alpha) . \equiv . \varepsilon_2(\beta, \alpha'))$ où β est une variable quelconque.

2° $(\exists\beta)\ (\varepsilon_2(\alpha, \beta) . \equiv . \psi(\alpha))$ (schéma de Church), où $\psi(\alpha)$ est 2-stratifiée, contient α libre, et où β n'est pas libre dans ψ.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) J. G. Kemeny, *The Journal of Symbolic Logic*, 13, 1948, p. 16-30.
(2) A. Church, *Introduction to Mathematical Logic*, Princeton University Press, Princeton, New-Jersey, 1, 1956.
(3) W. V. Quine, *Mathematical Logic*, Harvard University Press, Cambridge, Mass., Revised edition, 1955.
(4) W. V. Quine, *American Mathematical Monthly*, 44, 1937, p. 70-80.
(5) W. V. Quine, *From a Logical Point of View*, Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1953.

(*Université de Neuchâtel, Suisse.*)

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les demi-groupes ayant des éléments unités d'un côté.* Note (*) de M. **Roger Desq**, présentée par M. Gaston Julia.

L'étude qui suit généralise certains résultats indiqués par E. S. Lyapin (1), concernant les demi-groupes ayant un élément unité bilatère.

THÉORÈME 1. — *Un demi-groupe* D *ayant un élément unité à droite e est la somme de cinq sous-demi-groupes* (certains pouvant être vides)

$$D = G + A' + B'_1 + B'_2 + C,$$

avec :

$G = \{$ éléments inversibles à droite et à gauche par rapport à $e.\}$

$=$ le sous-groupe maximal associé à l'idempotent e; $G \neq \emptyset$.

$G + A'$ est un sous-demi-groupe, égal à l'ensemble des éléments inversibles à droite par rapport à e.

$G + B'_1 + B'_2$ est un sous-demi-groupe, égal à l'ensemble des éléments inversibles à gauche dans D.

$A' + C$ est un idéal à gauche propre maximal de D, égal à l'ensemble des éléments non inversibles à gauche dans D.

$B'_1 + B'_2 + C$ est un idéal à droite, égal à l'ensemble des éléments non inversibles à droite par rapport à e.

C qui est égal à l'ensemble des éléments non inversibles à gauche ni à droite par rapport à e, contient tous les idéaux bilatères propres de D.

$G + B'_1 = G \cdot e$, est un sous-demi-groupe.

On a, de plus, la table de multiplication suivante :

	G.	A'.	B'_1.	B'_2.	C.
G.........	G	A'	B'_1	B'_2	C + A'
A'.........	A'	A'	A'	D	C + A'
B'_1.........	B'_1	C	B'_1	B'_2	C
B'_2.........	B'_2	C	B'_2	B'_2	C
C.........	C	C	C	$B'_1 + B'_2 + C$	C

ce qui signifie qu'on a, par exemple, $B'_1 : A' \subseteq C$.

THÉORÈME 2 : $A' = \emptyset \Rightarrow B'_2 = \emptyset$.

Si D *est* o-*simple* : $A' = \emptyset \Rightarrow C = \{o\}$ *et alors*

$$D = G + B'_1 + \{o\} = G \cdot e + \{o\}.$$

Définition 1. — Un élément $x \in D$ est dit *grossissant à droite* s'il existe $D' \subset D$, $D' \neq D$ tel que $D'x = D$ (1).

Soit $\mathcal{B}$ le demi-groupe bicyclique engendré par deux éléments u et v tels que

$$vu = e_{\mathcal{B}}, \qquad e_{\mathcal{B}}u = ue_{\mathcal{B}} = u, \qquad e_{\mathcal{B}}v = ve_{\mathcal{B}} = v.$$

THÉORÈME 3. — *Soit* D *un demi-groupe ayant un élément unité à droite e. Pour qu'un élément* $x \in \mathrm{D}$ *soit grossissant à droite, il faut et il suffit qu'il existe un monomorphisme* φ *de* $\mathcal{B}$ *dans* D *tel que*

$$\varphi(e_{\mathcal{B}}) = e; \qquad \varphi(u) = ex.$$

THÉORÈME 4. — *Soit* $\mathrm{D} = \mathrm{G} + \mathrm{A}' + \mathrm{B}'_1 + \mathrm{B}'_2 + \mathrm{C}$, *la décomposition du théorème* 1. *Les éléments de* B'_2 *et seulement eux sont grossissants à droite.*

COROLLAIRE 1. — A' *et* B'_2 *sont des demi-groupes sans torsion.*

Construction des demi-groupes $\mathcal{A}_{\alpha_0}$ *et* $\mathcal{A}'_{\alpha_0}$. — Soit $\mathcal{A} = \{(\varepsilon, \alpha, \beta)\}$; $\varepsilon = 0,1$; α, β nombres entiers $\geqq 0$; $\varepsilon + \alpha + \beta > 0$; et soit h la fonction définie sur $\mathbf{Z}$ par : $h(a) = a$ si $a \geqq 0$; $h(a) = 0$ si $a < 0$.

Définissons dans l'ensemble $\mathcal{A}$ l'opération suivante :

$$(\varepsilon, \alpha, \beta)(\varepsilon', \alpha', \beta') = [\varepsilon; \alpha + h(\alpha' - \beta); \beta' + h(\beta - \alpha')] \quad \text{si} \quad \alpha + \varepsilon > 0.$$

$$(0, 0, \beta)(\varepsilon', \alpha', \beta') = \begin{cases} (1, \alpha' - \beta, \beta') & \text{si} \quad \alpha' - \beta \geqq 0; \\ (0, 0, \beta' + \beta - \alpha') & \text{si} \quad \alpha' - \beta < 0. \end{cases}$$

On vérifie que ceci est bien une application de $\mathcal{A} \times \mathcal{A}$ dans $\mathcal{A}$ et que pour cette opération $\mathcal{A}$ est un demi-groupe.

Soit P_{α_0}, $\alpha_0 \geqq 1$, (la relation d'équivalence définie par la partition suivante : $(1, \alpha, \beta)$ et $0, \alpha, \beta)$ appartiennent à la même classe si $\alpha \geqq \alpha_0$; les autres éléments formant chacun une classe.

Soit P'_{α_0}, $\alpha_0 \geqq 1$, la relation d'équivalence définie par la partition suivante : $(1, \alpha, \beta)$ et $(0, \alpha, \beta)$ appartiennent à la même classe si $\alpha \geqq \alpha_0$; $(1, 0, \beta)$ et $(0, 0, \beta)$ appartiennent à la même classe si $\beta \neq 0$; les autres éléments formant chacun une classe. Soit $\mathrm{P}'_{\infty} = \bigcap \mathrm{P}'_{\alpha_0}$; $\forall \alpha_0$.

Les P_{α_0} et P'_{α_0} sont des relations d'équivalences régulières. Par définition, nous posons :

$$\mathcal{A}_{\alpha_0} = \mathcal{A}/\mathrm{P}_{\alpha_0}, \qquad \mathcal{A}_{\infty} = \mathcal{A}, \qquad \mathcal{A}'_{\alpha_0} = \mathcal{A}/\mathrm{P}'_{\alpha_0}.$$

Si dans $\mathcal{A}$ nous posons

$$(1, 0, 0) = e', \qquad (0, 1, 0) = u, \qquad (0, 0, 1) = v,$$

$\mathcal{A}$ est engendré par u et v, liés par : $vu = ue' = u$, $ve' = v$. D'après sa construction, la forme canonique des éléments de $\mathcal{A}$ est $u^{\alpha} v^{\beta}$, $(\alpha + \beta > 0)$ et $e' u^{\alpha} v^{\beta}$, avec comme convention : u^0 et v^0 représentent le mot vide.

Avec les mêmes notations dans $\mathcal{A}_{\alpha_0}$ nous avons de plus $e' u^{\alpha} = u^{\alpha}$, $\forall \alpha \geqq \alpha_0$, les éléments sont de la forme $u^{\alpha} v^{\beta}$ $(\alpha + \beta > 0)$; $e' u^{\alpha'} v^{\beta'}$, avec $0 \leqq \alpha' < \alpha_0$. Dans $\mathcal{A}'_{\alpha_0}$ nous avons, de plus, $e' v = v$; les éléments sont de la forme $u^{\alpha} v^{\beta}$, avec u^0 mot vide, $v^0 = e'$; $e' u^{\alpha} v^{\beta}$, $0 < \alpha' < \alpha_0$. En particulier, $\mathcal{A}'_1 \simeq \mathcal{B}$.

THÉORÈME 5. — *Soient* D *un demi-groupe ayant un élément unité à droite e, x un élément grossissant à droite de* D *et* α_0 *le plus petit entier* α *tel que* $x^{\alpha} = e\, x^{\alpha}$ (si aucun α ne vérifie cette relation, nous posons $\alpha_0 = \infty$).

a. Il existe un monomorphisme φ *de* $\mathcal{A}'_{\alpha_0}$ *dans* D *tel que*

$$\varphi(e') = e, \qquad \varphi(u) = x;$$

b. Inversement, s'il existe un tel monomorphisme, x est un élément grossissant à droite et $\alpha_0 = $ *inf. des* α *vérifiant* $x^{\alpha} = ex^{\alpha}$;

c. S'il existe $y \in D$ *tel que* $ey \neq y$, *et* $yx = e$, *alors il existe un monomorphisme* ψ *de* $\mathfrak{A}_{x_0}$ *dans* D *tel que*

$$\psi(u) = x, \qquad \psi(v) = y.$$

THÉORÈME 6. — *Soit* D *un demi-groupe ayant plusieurs éléments unités à droite. Soient* e *et* f *deux de ces éléments, et*

$$D = G_e + A'_e + B'_{1e} + B'_{2e} + C_e, \qquad D = A'_f + G_f + B'_{1f} + B'_{2f} + C_f;$$

les décompositions du théorème 1 *correspondantes. Alors :*

a. $G_e + B'_{1e} = G_f + B'_{1f}$; $B'_{2e} = B'_{2f}$; $A'_e + C_e = A'_f + C_f = A$;

b. $G_e \simeq G_f$; $U_e = e.A'_e \simeq U_f = f.A'_f$; $G_e \cap G_f = \emptyset$; $A'_e \cap U_f = \emptyset$;

c. $f \in B'_{1e}$, *inversement si* g *est un idempotent de* B'_{1e}, g *est un élément unité à droite de* D.

Soient E = l'ensemble des éléments unités à droite de D (E est supposé non vide)

$$R = \bigcap_{e \in E} B'_{1e}, \qquad \overline{C} = \bigcap_{e \in E} C_e, \qquad A''_e = A'_e - U_e.$$

THÉORÈME 7 :

$$D = \sum_{e \in E} G_e + R + B'_2 + \sum_{e \in E} U_e + \bigcup_{e \in E} A''_e + \overline{C};$$

avec R, B'_2, U_e, A''_e; $\forall e \in E$ *demi-groupes sans torsion;* $B'_2 = \{$ *éléments grossissants à droite* $\}$; C, *sous-demi-groupe contenant tous les idéaux bilatères propres de* D *et avec la table de multiplication suivante :*

	G_e.	G_f.	R.	B'_2.	U_e.	U_f.	A''_e.	A''_f.	$\overline{C}$.
G_e	G_e	G_e	G_e	B'_2	U_e	U_e	U_e	U_e	$A - A''_e$
G_f	G_f	G_f	G_f	B'_2	U_f	U_f	U_f	U_f	$A - A''_f$
R	R	R	R	B'_2	$\overline{C}$	$\overline{C}$	$\overline{C}$	$\overline{C}$	$\overline{C}$
B'_2.........	B'_2	B'_2	B'_2	B'_2	$\overline{C}$	$\overline{C}$	$\overline{C}$	$\overline{C}$	$\overline{C}$
U_e.........	U_e	U_e	U_e	$e.D$	U_e	U_e	U_e	U_e	$A - A''_e$
U_f	U_f	U_f	U_f	$f.D$	U_f	U_f	U_f	U_f	$A - A''_f$
A''_e,........	A''_e	A''_e	A''_e	D	A''_e	A''_e	A''_e	A''_e	A
A''_f.........	A''_f	A''_f	A''_f	D	A''_f	A''_f	A''_f	A''_f	A
$\overline{C}$..........	$\overline{C}$	$\overline{C}$	$\overline{C}$	$R + B'_2 + \overline{C}$	$\overline{C}$	$\overline{C}$	$\overline{C}$	$\overline{C}$	$\overline{C}$

COROLLAIRE 2. — *Soit* D *un demi-groupe périodique ayant des éléments unités à droite,* E *l'ensemble de ces éléments,* $D = \sum_{e \in E} G_e + C$; C *étant un idéal bilatère maximal de* D.

THÉORÈME 8. — *Soient dans un demi-groupe* D, L' *l'ensemble des éléments inversibles à gauche,* L *l'ensemble des éléments potentiellement inversibles à gauche* ([1]), $L'' = L - L'$. L, L', L'' *sont des sous-demi-groupes de* D. D — L *est un idéal à gauche de* D. L'' *est un demi-groupe sans torsion.* D *sans éléments unités à droite* $\Rightarrow$ L *demi-groupe sans torsion, ou vide. Si* D *a des éléments unités à droite,* $L'' \subseteq \overline{C}$ (défini dans le théorème 7).

(*) Séance du 7 janvier 1963.

([1]) E. S. LYAPIN, *Demi-groupes*, Moscou, 1960.

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Sur le groupe de cohomotopie.* Note (*) de M. **Weishu Shih**, présentée par M. Jean Leray.

Rappelons d'abord que d'après Ganea il existe une structure de H-espace avec élément inverse sur tout espace X, tel que

(1) $\pi_i(X) = 0$ pour $i \leqq n-1$ et $i \geqq 2n-1$.

Donc le $n^{\text{ième}}$ groupe de cohomotopie d'un C. W. complexe K de dimension $\leqq 2n-2$ peut être défini comme

$$\pi^n(K) = [K, (S_n)^{(2n-2)}],$$

le groupe des classes d'homotopie des applications de K dans le $(2n-2)^{\text{ième}}$ système de Postnikov $(S_n)^{(2n-2)}$ de la sphère S_n [qui évidemment vérifie la condition (1) et la structure de groupe $\pi^n(K)$ est induit par lui].

Alors en appliquant le résultat du (3) on obtient

Théorème 1. — *Le $n^{\text{ième}}$ groupe de cohomotopie d'un* C. W. *complexe* K *de dimension $\leqq 2n-2$ est l'aboutissement d'une suite spectrale dont le terme initial est*

$$E_2^{p,q} = H^p(K, \pi_q(S_n)) \quad pour \quad p-q=-1, 0, +1 \quad et \quad -\dim K \leqq q \leqq 0,$$

et $E_2^{p,p} = 0$ pour d'autres valeurs de q et p.

Ceci montre que le calcul des groupes de cohomotopie de K peut se faire par la cohomologie de K et les groupes d'homotopie des sphères en particulier on a le :

Corollaire. — *Soit* K *un* C. W. *complexe de dimension $n+1$; alors on a la suite exacte des groupes abéliens.*

$$0 \to H^{n+1}(K, Z_2)/\mathrm{Im}\,Sq^2 \to \pi^n(K) \xrightarrow{p} H^n(K, Z) \to 0,$$

où Im Sq² *désigne l'image du carré de Steenrod*

$$Sq^2: \ H^{n-1}(K, Z) \to H^{n+1}(K, Z_2),$$

et la projection p est définie par

$$p(\{f\}) = f^*(\theta),$$

où $f \in \mathrm{Hom}(K, S_n)$ et $\theta \in H^n(S_n)$, la classe fondamentale de S_n : et l'injection est induite par la composition des applications

$$H^{n+1}(K, Z_2) \gtrsim [K, K(Z_2, n-1)] \to [K, (S^n)^{(n+1)}] \gtrsim [K, S^n] = \pi^n(K).$$

Maintenant on se propose d'étudier les ensembles des classes d'homotopie des applications de K dans l'espace projectif

$$[K, P_n(R)], \quad \text{où } \dim K \leqq 2n-2,$$
$$[K, P_n(\mathbf{C})], \quad \text{où } \dim K \leqq 4n.$$

Nous utilisons les groupes de cohomotopie de K au lieu de la cohomologie singulière utilisée par Olum [2]. Pour cela remarquons d'abord que le groupe Z_2 opère sur le groupe de cohomotopie de K :

$$\pi^n(K) = [K, S^n], \qquad \dim K \leqq 2n - 2,$$

par l'identification Z_2 avec $O(1) \subseteq O(n+1)$. Et l'on désigne par

$$\pi^n(K)/Z_2$$

le groupe quotient ainsi obtenu; on a le,

THÉORÈME 2. — *Soit* K *un* C. W. *complexe de dim* $\leqq 2n - 2$, *le groupe* $\pi^n(K)/Z_2$ *opère sur* $[K, P_n(R)]$, *le quotient de l'opération est contenu dans le groupe* $H^1(K, Z_2)$. *Autrement dit on a la suite exacte*

$$0 \to \pi^n(K)/Z_2 \to [K, P_n(R)] \xrightarrow{p} H^1(K, Z_2),$$

ou p est définie par,

$$p(\{f\}) = f^*(w_1) \qquad [w_1 \text{ désigne la première classe de Stiefel-Whitney de } P_n(R)].$$

Revenons au cas de l'espace projectif complexe de $P_n(\mathbf{C})$. Remarquons d'abord que le groupe de cohomologie de $H^1(K, Z)$ opère sur le $(2m+1)^{\text{ième}}$ groupe de cohomotopie $\pi^{2m+1}(K)$ de K où $\dim K \leqq 4m$. En effet, identifions $H^1(K, Z)$ à $[K, U(1)]$, $U(1)$ le groupe unitaire de dimension 1; alors l'opération est donnée par la composition

$$H^1(K, Z) \times \pi^{2m+1}(K) \to [K, U(1)] \times [K, S^{2m+1}] \to [K, S^{2m+1}] = \pi^{2m+1}(K).$$

On désigne par

$$\pi^{2m+1}(K)/H^1(K, Z)$$

le groupe quotient ainsi défini, alors on a le

THÉORÈME 2 *bis*. — *Soit* K *un* C. W. *complexe dim* $\leqq 4n$, *alors le groupe* $\pi^{2n+1}(K)/H^1(K, Z)$ *opère sur* $[K, P_n(\mathbf{C})]$ *dont l'espace quotient des classes d'intransitivité est contenu dans le groupe* $H^2(K, Z)$, *c'est-à-dire on a la suite exacte*

$$0 \to \pi^{2n+1}(K)/H^1(K, Z) \to [K, P_n(\mathbf{C})] \xrightarrow{p} H^2(K, Z),$$

ou p est définie par

$$p(\{f\}) = f^*(c_1) \; [c_1 \text{ la première classe de Chern de } P_n(\mathbf{C})].$$

(*) Séance du 17 décembre 1963.

[1] P. J. HILTON, *Fund. Math.*, 43, 1955.
[2] P. OLUM, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 103, n° 1, 1962.
[3] H. CARTAN, *Séminaire E. et S.*, 1962, Exposé 4.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Applications des différences divisées dans la théorie élémentaire des distributions.* Note (*) de M. **Florin Constantinescu**, présentée par M. Paul Montel.

Dans cette Note on indique la possibilité d'utiliser les différences divisées à la construction de la théorie des distributions, dans le sens proposé par MM. Mikusinski [1] et Korevaar [2]. La différence divisée de l'ordre n d'une fonction continue est envisagée comme une dérivée généralisée de l'ordre n. C'est ainsi que les suites fondamentales sont mises en évidence et la liaison avec les distributions de M. Schwartz est immédiate.

Soit $f(x)$ une fonction continue dans l'intervalle

$$A < x < B \qquad (-\infty \leqq A < B \leqq +\infty).$$

On appelle fondamentale [1], [2] la suite $\{f_m(x)\}$ de fonctions continues définies pour $A < x < B$, s'il existe une suite de fonctions $\{F_m(x)\}$ et un nombre entier $k \geqq 0$, de sorte que

$$(F_1) \quad F_m^{(k)}(x) = f_m(x),$$
$$(F_2) \quad F_m(x) \rightrightarrows F(x),$$

c'est-à-dire que la suite $\{F_m(x)\}$ tend uniformément vers une fonction $F(x)$ sur chaque intervalle fini et fermé, contenu en (A, B). Les suites $\{f_m(x)\}$ et $\{g_m(x)\}$ sont équivalentes si les suites $\{F_m(x)\}$, $\{G_m(x)\}$ existent, de même que le nombre entier $k \geqq 0$, de sorte que

$$(E_1) \quad F_m^{(k)}(x) = f_m(x), \qquad G_m(x) = g_m(x),$$
$$(E_2) \qquad\qquad F_m(x) \rightrightarrows \leftleftarrows G_m(x),$$

c'est-à-dire que les suites $\{F_m(x)\}$ et $\{G_m(x)\}$ tendent uniformément vers une même fonction sur chaque intervalle fini et fermé, contenu en (A, B).

De cette manière l'ensemble des suites fondamentales est divisé en classes d'équivalence qui sont des distributions dans le sens (M). Les distributions du type (M) sont en même temps des distributions du type (S) [3], mais sans épuiser ces dernières. Selon un célèbre théorème de M. Schwartz [4], les distributions du type (S) sont des dérivées locales des fonctions continues prises au sens des distributions.

En nous appuyant sur cette idée, nous montrerons qu'à l'aide des différences divisées [5] on peut préciser une suite fondamentale dont la classe d'équivalence peut être envisagée comme une dérivée généralisée d'une fonction continue. C'est en fait l'opération de dérivation dans le cadre des distributions (S). Pour l'abréviation des notations, mettons

$$(1) \qquad (f, k)_m = k!\left[x, x+\frac{1}{m}, \ldots, x+\frac{k}{m}; f\right].$$

Nous allons montrer que la suite $\{(f, k)_m\}$ de différences divisées est fondamentale. Par un calcul simple, on obtient

$$(2) \qquad \left[x, x+\frac{1}{m}, \ldots, x+\frac{k}{m}; \int_0^x f(s)\, dS^k\right]^{(k)} = \left[x, x+\frac{1}{m}, \ldots, x+\frac{k}{m}; f\right],$$

où nous avons noté

$$(3) \qquad \int_0^x f(s)\, dS^k = \int_0^x dS_k \int_0^{S_k} dS_{k-1} \ldots \int_0^{S_2} f(s_1)\, dS_1.$$

Si maintenant on pose

$$F_m(x) = k!\left[x, x+\frac{1}{m}, \ldots, x+\frac{k}{m}; \int_0^x f(s)\, dS^k\right],$$

la relation (2) assure la validité de la condition (F_1). La condition (F_2) se réduit à la continuité uniforme de la fonction $f(x)$, car

$$(4) \qquad F_m(x) = f\left(x+\theta\frac{k}{m}\right), \qquad \text{où} \quad 0 < \theta < 1.$$

De cette manière, nous avons attaché, à chaque paire (f, k), une suite fondamentale $\{(f, k)_m\}$. Nous dirons que les suites fondamentales $\{(f, k)_m\}$ et $\{(g, l)_m\}$ sont équivalentes si l'on remplit une des conditions :

a. $k \leqq l$ et la différence $\{[d^{l-k} g(x)]/dx^{l-k}\} - f(x)$ existe et représente un polynome d'un degré inférieur à k;

b. $l \leqq k$ et la différence $\{[d^{k-l} f(x)]/dx^{k-l}\} - g(x)$ existe et représente un polynome d'un degré inférieur à l.

Cette définition de l'équivalence revient à celle donnée antérieurement, comme on peut s'en rendre compte par [1] ou par un calcul direct.

Il en résulte que la paire (f, k) peut s'identifier a la suite fondamentale $\{(f, k)_m\}$ et toutes les deux avec une distribution dans l'acception de M. Mikusinski, que nous allons noter $f^{(k)}(x)$. Il est aisé de montrer que la suite $\{(f, k)_m\}$ est convergente vers la distribution $f^{(k)}(x)$ qui apparaît de cette manière comme une dérivée généralisée de l'ordre k de la fonction continue $f(x)$. En particulier, si la fonction a une dérivée directe de l'ordre k (au sens habituel) continue, elle coïncide avec la distribution $f^{(k)}(x)$.

Le fait de préciser la suite fondamentale (1) pour une paire (f, k) peut amener des simplifications dans le traitement de certains problèmes du domaine de la théorie élémentaire des distributions, comme par exemple le problème de la valeur en un point d'une distribution [6].

Faisons maintenant la liaison avec la définition fonctionnelle des distributions de M. Schwartz. Le problème de l'équivalence des distributions (M) et (S) est étudié dans [6]. Nous nous bornerons au calcul de la dérivée d'une distribution. Soit $\mathcal{D}$ l'espace des fonctions infiniment dérivables

qui s'annulent en dehors d'un intervalle (a, b), $A < A_1 < a < b < B_1 < B$. Si $\varphi(x) \in \mathcal{D}$, montrons qu'existe

$$\lim_{m\to\infty}\int_A^B k!\left[x, x+\frac{1}{m}, \ldots, x+\frac{k}{m}; f\right]\varphi(x)\,dx. \tag{5}$$

En utilisant les propriétés de la fonction $\varphi(x)$, on peut montrer que, pour m assez grand $(b + (k/m) < B_1)$, on a

$$\begin{aligned}\int_A^B k!\left[x, x+\frac{1}{m}, \ldots, x+\frac{k}{m}; f\right]\varphi(x)\,dx \\ =\int_A^B f(x)\,k!\left[x-\frac{k}{m}, x-\frac{k-1}{m}, \ldots, x; \varphi\right]dx.\end{aligned} \tag{6}$$

Mais la suite $k!\,f(x)\,[x-(k/m),\ x-(k-1)/m,\ \ldots,\ x;\ \varphi]$ est uniformément convergente vers $(-1)^k f(x)\,\varphi^{(k)}(x)$ dans l'intervalle $[A_1, B_1]$, donc on peut écrire

$$\lim_{m\to\infty}\int_A^B k!\left[x, x+\frac{1}{m}, \ldots, x+\frac{k}{m}; f\right]\varphi(x)\,dx = (-1)^k\int_A^B f(x)\,\varphi^{(k)}(x)\,dx. \tag{7}$$

Par conséquent, étant donnée la distribution $f^{(k)}(x)$ pour tout $\varphi(x) \in \mathcal{D}$, on peut définir une fonctionnelle linéaire continue ([3])

$$\begin{aligned}\int_A^B f^{(k)}(x)\,\varphi(x)\,dx = \lim_{m\to\infty}\int_A^B\left[x, x+\frac{1}{m}, \ldots, x+\frac{k}{m}; f\right]\varphi(x)\,dx \\ = (-1)^k\int_A^B f(x)\,\varphi^{(k)}(x)\,dx.\end{aligned} \tag{8}$$

Si l'on définit maintenant la dérivée d'une distribution (M), $f^{(n)}(x)$ comme étant la distribution $f^{(n+1)}(x)$, de (8) il en résulte immédiatement

$$\int_A^B f^{(n+1)}(x)\,\varphi(x)\,dx = -\int_A^B f^{(n)}(x)\,\varphi'(x)\,dx. \tag{9}$$

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) J. Mikusinski, R. Sikorski, *The elementary theory of distribution*, Warszawa, 1957.
(2) J. Korevaar, *Ind. Math.*, 17, n° 2, 1955, p. 368-383.
(3) G. Temple, *Proc. Roy. Soc.*, A, 228, 1955, p. 175-190.
(4) L. Schwartz, *Théorie des distributions*, I, Paris, 1957.
(5) T. Popoviciu, *Thèse*, Paris, 1933.
(6) S. Łojasiewicz, *Studia Math.*, 16, 1957, p. 1-36.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Problème central limite dans le cas Markovien fini. Cas général.* Note (*) de M. **Albert Hanen**, présentée par M. Maurice Fréchet.

On donne des théorèmes limites lorsque P a des états transitoires et leur modification lorsque change le mode de convergence de P_n vers P.

Cette Note complète les résultats de deux Notes antérieures ([1]) dont nous reprenons les notations.

5. *Cas où la matrice limite* P *a des états transitoires.* — Utilisons pour P les notations du paragraphe 1.

Soient $E = \bigcup_{i=1}^{s} E_i$, T_n $\big($resp $B_{i,n}$, B_n, $\underset{i}{R}_n$, R_n, $\underset{i}{Q}_n$, $Q_n\big)$, la restriction de P_n à $\tau \times \tau$ (resp. $\tau \times E_i$, $\tau \times E$, $E_i \times E_i$, $E \times E$, $E_i \times \tau$, $E \times \tau$). Alors $R_n \in \mathfrak{M}^2_{r''}$ $\left(\text{où } r'' = \sum l_i\right)$ si $s > 1$ et $\in \mathfrak{M}^1_{l_1}$ si $s = 1$. Nous utiliserons pour R_n les résultats et notations précédents. Soit $A_{j_i, \rho_i, l, n}$ l'événement : ${}^{(n)}S$ part d'un état de E et se trouve dans E à l'instant n, ayant passé dans τ des temps $j_i + 1$, où $i = 1, \ldots, l$, et dans E des temps τ_k tels que $\tau_k - 1 = \rho_k \pmod{d}$.

1° $s > 1$: On étudie l'expression $\underset{n}{A}$:

$$\underset{in}{A} \equiv \sum_{\rho_i} E\left[\exp\left(\sum_{j\in\tau} iu_j\, {}^{(n)}\xi_j(n) + \sum_{k\in E} i\frac{1}{n} u_k\, {}^{(n)}\xi_k(n)\right) \mid I_{A_{j_i,\rho_i,l,n}} / \{{}^{(n)}X_0 = i_0\}\right], \qquad \text{où} \quad i_0 \in E.$$

Lemme 5. — *Si :*

$$n\left(1 - \underset{i}{\lambda}_{0,n}\right) \to q_i;$$

$$n\left\langle \underset{i}{\Pi}^*, \underset{i,i}{S}_n V_0^i \right\rangle \to q_i^i;$$

$$(c) \qquad n\, Q_n < M,$$

$$\underset{n}{A} - \int_{K_l}\left(\sum_{\rho=0}^{d-1} H(\rho, t_1, n)\right) B(n, j_1) \left(\sum_{\rho=0}^{d-1} H(\rho, t_2, n)\right) B(n, j_2)$$
$$\times \ldots \times (\exp((Q + iV)\, t_{l+1})\, V'_0)'\, dt_1 \ldots dt_l \to 0,$$

où

$$(a) \qquad (\exp((Q + iV)\, t_{l+1})\, V'_0)'(i) = \exp((Q + iV)\, t_{l+1})\, V'_0(\beta) \qquad \text{si} \quad i \in E_\beta$$

$$(b) \qquad B(n, j) = \frac{n}{d}(Q_n . D_{u^t})\, (T_n . D_{u^t})^j B;$$

u^t (resp. u^e) désignant la restriction de u à τ (resp. E).

Démonstration :

$$\underset{n}{A} \equiv \sum_{\rho_i} \sum_{\lambda_i} \left(R_n . D_{\frac{u^e}{n}}\right)^{\lambda_1 d + \rho_1} A(n, j_1) \left(R_n . D_{\frac{u^e}{n}}\right)^{\lambda_2 d + \rho_2} A(n, j_2) \times \ldots \times \left(R_n . D_{\frac{u^e}{n}}\right)^{\lambda_{l+1} d + \rho_{l+1}} V_0^e,$$

où

$$A(n, j) = (Q_n . D_{u^t}) (T_n . D_{u^t})^j \left(B_n . D_{\frac{u^e}{n}}\right)$$

et

$$\lambda_1 + \lambda_2 + \ldots + \lambda_{l+1}) d + \rho_1 + \ldots + \rho_{l+1} + j_1 + \ldots + j_l + 2l = n.$$

En écrivant $\sum_{\lambda_i}$ comme une intégrale sur les valeurs relatives des λ_i, on fait apparaître les expressions étudiées au paragraphe 3 qu'on remplace par leur approximation déduite du lemme 4 et du théorème 4. ρ_{l+1} disparaît alors, et le théorème de Lebesgue, qui s'applique grâce à (*b*) et (*c*), donne le résultat.

LEMME 6. — *Si* (*a*), (*b*) *et* (*c'*) : $n \prod_i Q_n \to S_i$, *ont lieu :*

$$(1) \quad \sum_{\rho=0}^{d-1} H(\rho, t, n) \to d H(t), \qquad \text{où} \quad H(t) = \exp((Q + iV)t)(\alpha, \beta) \prod_{\alpha, \beta} \quad \text{sur } E_\alpha \times E_\beta;$$

$$(2) \quad \underset{n}{A} \to \int_{R_l} H(t_1)(S . D_{u^t}) (T . D_{u^t})^{j_1} B H(t_2) (S . D_{u^t}) (T . D_{u^t})^{j_2} B \times \ldots \times H(t_{l+1}) V_0^e,$$

où S *a pour restriction* S_i *sur* $E_i \times \tau$.

On parvient finalement au

THÉORÈME 5. — *Si les hypothèses du lemme* 6 *sont vérifiées, alors l'ensemble des variables aléatoires* ${}^{(n)}\xi_t(n)$, ${}^{(n)}\xi_e(n)/n$, *où* $t \in \tau$, $e \in E$, *converge en loi vers l'élément aléatoire de fonction caractéristique :*

$$(I^t - T . D_{u^t})^{-1} \left(\sum_{\alpha=1}^{s} B_\alpha V_0^\alpha \exp(\Lambda(u^t) + Q + iV) V_0'(\alpha) \right) \quad \text{sur } \tau,$$

$$(\exp(\Lambda(u^t) + Q + iV)) V_0'(\alpha) \quad \text{sur } E_\alpha.$$

où

$$\Lambda(u^t)(\alpha, \beta) = \langle \underset{\alpha}{\Pi^*}, S_\alpha . D_{u^t} (I^t - T . D_{u^t})^{-1} B_\beta V_0^\beta \rangle,$$

I^t *étant la restriction de la matrice identité à* $\tau \times \tau$.

2° $s = 1$: Des considérations analogues conduisent au

THÉORÈME 6. — *Si* $n \prod_1 Q_n \to S_1$, *l'ensemble des variables aléatoires* ${}^{(n)}\xi_t(n)$, $1/\sqrt{n}\,({}^{(n)}\xi_e(n) - n\,(\Pi^*_{e,n}/\lambda_{0,n}))$ *converge en loi vers l'élément aléatoire de fonction caractéristique :*

$$(I^t - T . D_{u^t})^{-1} B_1 V_0^1 \exp(\lambda(u^t) - q_1)\, \Phi_1(u^t)(i_0) \quad \text{si } i_0 \in \tau,$$

$$\exp(\lambda(u_t) - q_1)\, \Phi_1(u_1) \quad \text{si } i_0 \in E_1;$$

où φ_1 *est relatif à* $\underset{1}{R}$ *et*

$$\lambda(u^t) = \langle \underset{1}{\Pi^*}, S_1 . D_{u^t} (I^t - T . D_{u^t})^{-1} B_1 V_0^1 \rangle.$$

6. *Autres lois limites.* — Si P est telle que $s = 1$ et $\tau \neq \emptyset$, mais pour $P_n s = 1$ et $\tau = \emptyset$, et si de plus aucune matrice n'a d'états qui soient eux-mêmes une classe cyclique, l'hypothèse $n^\alpha (P_n - P) \to S$, où $0 < \alpha < 1$, est incompatible avec la condition du théorème 6. On montre qu'alors,

uniformément sur $\{u : \|u\| < \eta\}$, $n^{\alpha}(\lambda_{0,n,u} - \lambda_{0,u}) \to l(u)$ analytique et qu'il y a convergence uniforme locale des dérivées partielles correspondantes. [$\lambda_{0,n,u}$ (resp. $\lambda_{0,u}$), désignant la valeur propre de $P_n.D_u$ (resp. $D.D_u$) qui tend vers 1 si $u \to 0$.] Par un développement limité au troisième ordre de $(\lambda_{0,n,\nu})^n$, on en tire le

THÉORÈME 7. — *Soit $s_{i,j}(n)$ (resp. $s_{i,j}$) le coefficient de $u_i u_j$ dans la forme quadratique* — $(1/2) \log \Phi_n$ *liée à* P_n (*resp.* P).

Soit

$$Y_{i,n} = \frac{{}^{(n)}\xi_i(n) - n\Pi^*_{i,n}}{\sqrt{n s_{i,i}(n)}}.$$

l'élément aléatoire $(Y_{i,n})$ *converge en loi vers l'élément* (Y_i) *laplacien. Chaque* [*variable* $Y_i \in N(0, 1)$,

$$EY_i Y_j = \frac{s_{i,j}}{\sqrt{s_{i,i} s_{j,j}}} \qquad \textit{pour } i, j \textit{ ergodiques} - P,$$

$$= -\frac{l_{i,j}(0)}{\sqrt{l_{i,i}(0)\, l_{j,j}(0)}} \qquad \textit{pour } i, j \textit{ transitoires} - P$$

ici les indices i, j sont des indices de dérivation de $l(\nu)$];

$$= 0 \quad \textit{dans les autres cas.}$$

(*) Séance du 26 novembre 1962.

(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 68 et 362.

(2) R. L. DOBROUSHIN, *Ivs. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 174, 1953, p. 291-329.

(3) N. DUNFORD et J. T. SCHWARTZ, *Linear operators*, Interscience publishers, New York, 1958.

(4) A. HANEN, *Théorèmes limites pour une suite de chaînes de Markov* (*Thèse*) (sous presse).

(5) A. A. ILGACHENKO, *Ukr. Mat. J.*, 10, n° 1, 1958, p. 23-25.

(6) A. N. KOLMOGOROFF, *Bull. Univ. Moscou*, A, 13, 1937.

(7) MESHALKIN, *Théorèmes limites pour des chaînes de Markov à nombre fini d'états* (*Théorie des probabilités et ses applications*, 3, n° 4, 1958, trad. américaine, p. 335-357).

(8) G. MIKOC, *Lois limites pour des vecteurs aléatoires en chaîne de Markov* [*Théorie des probabilités et ses applications*, 1, n° 1, 1956, p. 92-100 (édition russe)].

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Détermination des probabilités limites de certaines relations préorthoïdes.* Note (*) de M. **Jean-Louis Boursin**, présentée par M. Henri Villat.

La détermination de la loi limite d'une relation orthoïde n'exige, comme calcul propre à chaque relation que le calcul de la valeur moyenne limite. C'est ce qui est fait ici pour deux relations particulières.

1. Rappel de notations et d'hypothèses. — Trois points sont disposés sur une carte, aire plane convexe de surface S, de façon indépendante et uniformément stochastique. On définit une relation R appelée « préalignement à h près » et l'on cherche la partie principale X, quand h tend vers zéro, de la probabilité pour que les trois points soient préalignés à h près.

Un système d'axes orthonormés est préalablement choisi dans le plan, une droite du plan est repérée par ses coordonnées d'Euler p, θ et la carte est définie analytiquement par la fonction $C(p, \theta)$, longueur de la corde découpée par le contour de la carte sur la sécante p, θ.

2. Préalignement linéaire. — *a. Définition.* — Trois points sont préalignés à h près si la plus petite hauteur du triangle qu'ils forment n'atteint pas h.

Soient donc deux points $A(x, y)$ et $A'(x', y')$ de la carte. L' « aire utile » pour le troisième point est

$$(A) = 2h\sqrt{(x-x')^2+(y-y')^2}$$

et

$$X = \frac{\displaystyle\iiiint_{(A)} dx\,dx'\,dy\,dy'}{\displaystyle\iiiint dx\,dx'\,dy\,dy'},$$

on reconnaît le produit par deux h de la distance moyenne de deux points pris au hasard sur la carte.

b. Nous expliciterons cependant ce calcul pour permettre une comparaison avec le préalignement hyperbolique défini ci-dessous. Suivant une méthode due à Lebesgue, prenons pour coordonnées du couple AA' les quantités p, θ, r, r' définies ainsi : p et θ sont les coordonnées de la droite aa' et

$$r = x\cos\theta - y\sin\theta,$$
$$r' = x'\cos\theta - y'\sin\theta,$$

le jacobien est $|r - r'|$ et X s'écrit :

$$X = \frac{2h\displaystyle\iint dp\,d\theta \iint (r-r')^2\,dr\,dr'}{\displaystyle\iint dp\,d\theta \iint |r-r'|\,dr\,dr'},$$

or on voit aisément que

$$\iint |r-r'|\,dr\,dr' = \frac{C^3}{3} \qquad \text{et} \qquad \iint (r-r')^2\,dr\,dr' = \frac{C^4}{6},$$

d'où l'expression de X :

$$X = \frac{h\iint C^4\,dp\,d\theta}{\iint C^3\,dp\,d\theta}.$$

3. Préalignement hyperbolique. — *a. Définition.* — Trois points sont préalignés à h près s'il existe une droite dont la somme des carrés des distances à ces trois points n'atteint pas h^2.

Désignons par K^2 la somme des carrés des côtés, du triangle AA′A″ et par T l'aire de ce triangle. On montre facilement que pour un point limite de l'aire utile attachée au segment AA′ donné :

$$h^4 - \frac{K^2h^2}{3} + \frac{4T^2}{3} = 0,$$

repérant A″ par ses coordonnées par rapport à un système d'axes portés par AA′ et sa médiatrice, cette relation s'écrit :

$$6h^4 - 4h^2(x^2+y^2) - 3(r-r')^2h^2 + 2(r-r')^2y^2 = 0.$$

L'aire utile est alors limitée par une hyperbole dont l'axe non transverse est AA′ [au moins pour les sécantes telles que $(r-r')^2 > 2h^2$]. Il est aisé de démontrer la continuité de X/h au voisinage de $h = 0$. Alors

$$X = \frac{2h\iiiint |r-r'|\,dp\,d\theta\,dr\,dr' \int_{f-\frac{r+r'}{2}}^{f'-\frac{r+r'}{2}} \sqrt{\frac{3}{2} + \frac{2x^2}{(r-r')^2}}\,dx}{\iint \frac{C^3}{3}\,dp\,d\theta},$$

f et f' désignant les abscisses des points d'intersection de la sécante avec le contour.

Cette relation peut s'écrire :

$$X = \frac{2h\iint B\,dp\,d\theta}{\iint \frac{C^3}{3}\,dp\,d\theta},$$

le calcul de B ne présente que des difficultés techniques, mais le résultat important est le suivant :

$$B = w(f-f')^4$$

et w est *une constante numérique indépendante de la carte.*

Comme $(f-f')^4 = C^4$, X est encore, pour le préalignement hyperbolique, le produit par une constante numérique de la distance moyenne de deux points pris au hasard sur la carte. Nous avons calculé mécaniquement cette constante :

$$\frac{X(\text{hyperbolique})}{X(\text{linéaire})} = 2{,}04.$$

(*) Séance du 2 janvier 1963.

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un test statistique applicable à la cartographie quantitative.* Note (*) de M. **Michel Phipps**, présentée par M. Henri Gaussen.

La cartographie quantitative pose un problème d'erreur. Après discussion de la méthode par addition, un nouveau test est proposé. La comparaison des deux méthodes montre l'efficacité plus grande du nouveau test.

On admet que l'addition de données statistiques établies sur de petites unités géographiques (communes par exemple) diminue le risque d'erreur dans la réalisation de cartes quantitatives ([1]).

Si $2p$ est la probabilité de dépasser une erreur relative (e. r.) dans une unité, $2p_n$ la probabilité de dépasser la même e. r. dans la somme des résultats de n unités, et μ la grandeur mesurant le phénomène dans chaque unité, la discussion des résultats cités plus haut montre que la progression en fonction de n, de $(1-p_n)$ vers le seuil 0,95, varie selon la distribution de μ dans les n unités ([2]).

Z étant l'écart-réduit de $2p$, l'écart-réduit de $2p_n$ est Z_Σ tel que $Z_\Sigma = rZ$.

Si l'on peut admettre que l'enquête n'a pas plus de chances d'être mauvaise dans certaines unités plutôt que dans d'autres, c'est-à-dire si $2p$ est identique pour toutes les unités, on démontre que $r = \sqrt{n}(m_1/\sqrt{m_2})$, où m_1 et m_2 sont respectivement les moments d'ordre 1 et 2 de la distribution de μ dans les n unités.

La variation de r est alors limitée par $1 \leqq r \leqq \sqrt{n}$:

— si $\mu_1 = \mu_2 = \ldots = \mu_{n-1} = 0$ et $\mu_n = nm_1$, $r = 1$ et $2p_n = 2p$ quel que soit n;

— si $\mu_1 = \mu_2 = \ldots = \mu_n = m_1$, $r = \sqrt{n}$ et $2p_n$ décroît lorsque n augmente. La progression de $(1-p_n)$ vers 0,95 est alors la plus rapide.

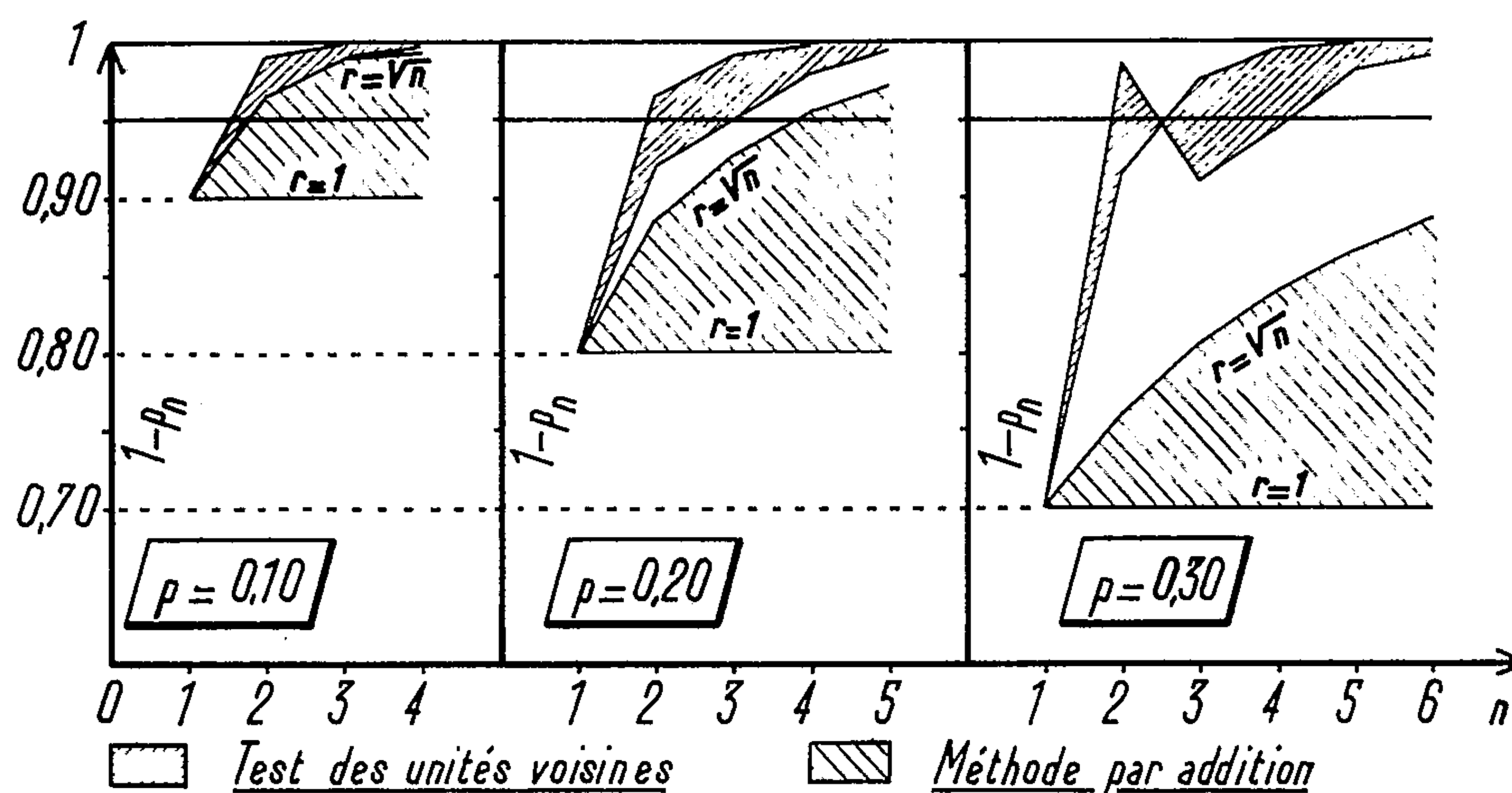
Le regroupement des résultats statistiques dans un cadre géographique plus étendu (le canton par exemple) offre donc, en général, une sécurité plus grande que celle des données unitaires. En revanche, si ces grandes unités suffisent à la réalisation de cartes à petites échelles, elles ne conviennent plus à la rédaction de cartes à échelles de 1/200 000 à 1/1 000 000. Dans ce cas un nouveau test peut être adopté. Les données statistiques unitaires gardent leur individualité, mais on fait intervenir le caractère peu probable de l'agglomération de l'erreur qu'on admet répartie au hasard.

Les valeurs observées de la grandeur μ étant réparties en classes, le raisonnement s'applique à des îlots de quelques unités, appartenant à une classe, isolés dans une zone de classe différente. Si le nombre n d'unités est réduit, l'îlot peut être le fait exclusif d'erreurs importantes. Si n augmente, cette éventualité est moins probable, et devient assez improbable pour pouvoir être écartée.

La méthode consiste donc à déterminer un nombre limite n_l d'unités, à partir duquel un îlot ne peut plus être entièrement dû à des e. r. supérieures à une e. r. acceptée (e. r. a.). L'élément du calcul est p, probabilité de dépasser l'e. r. a. dans une unité, dans un sens déterminé. Cette valeur est la même dans toutes les unités, et peut être déduite d'un sondage.

Divers types d'erreurs sont à distinguer :

1. *Erreurs d'homogénéisation.* — Ces erreurs aboutissent à effacer des îlots réels qui échappent ainsi à la cartographie. Il faut, pour cela, que dans chacune des n unités de l'îlot interviennent des e. r. supérieures à l'e. r. a.



Comparaison selon les deux méthodes de la progression de $(1 - p_n)$ vers le seuil 0,95 en fonction de n, et pour diverses valeurs de p.

On démontre que la formule $p_n = p^n$ s'applique à ce cas ([2]). On peut calculer n_l, plus petit nombre entier n tel que $p_n \leqq 0{,}05$ à partir duquel on peut écarter l'éventualité d'un îlot entièrement effacé. Des îlots de $(n_l - 1)$ unités peuvent donc encore échapper à la cartographie.

2. *Erreurs d'hétérogénéisation.* — Elles créent, dans une zone de densité uniforme en réalité, des îlots fictifs. Il suffit alors que des e. r. supérieures à l'e. r. a. interviennent dans des unités quelconques mais voisines. Selon la forme de ces îlots, p_n peut prendre diverses valeurs qui sont limitées par $p_n = p^n$ d'une part et

$$p_n = \frac{6!}{(n-1)!\,(7-n)!} p^n q^{(7-n)} \qquad \text{ou} \qquad p_n = 15 p^3 q^4 (3pq^2)^{(n-3)},$$

d'autre part.

La limite du nombre d'unités à partir de laquelle on peut écarter l'éventualité d'un îlot entièrement dû à des e. r. supérieures à l'e. r. a. est donc n_l plus petit nombre entier n tel que $p_n \leqq 0{,}05$.

3. *Cas des limites de zones.* — Au niveau des limites entre deux zones de classes différentes, on démontre également que la probabilité d'avoir des e. r. supérieures à l'e. r. a. dans des unités voisines mais s'inscrivant sur deux, puis trois auréoles successives de la limite est

$$p_2 = p(1-q^2), \qquad p_3 = p[2pq(1-q^2) + p^2(1-q^3)].$$

La limite tracée est donc valable à $n_l - 1$ unités près, n_l étant le plus petit nombre entier n tel que $p_n \leqq 0{,}05$.

Divers domaines d'application de ce test sont mis en évidence dans le tableau I, selon la valeur de p. Jusqu'à $p = 0{,}25$, la méthode allie une grande efficacité à une bonne précision des limites. Au-delà, et jusqu'à $p = 0{,}30$, les valeurs de n_l restent satisfaisantes mais la précision diminue.

Conclusion. — Outre sa grande commodité d'emploi, ce test offre une efficacité nettement supérieure à celle de la méthode par addition. Les graphiques de la figure permettent de comparer le nombre d'unités auquel il faut avoir recours dans les deux méthodes, pour pouvoir écarter l'hypothèse d'un phénomène entièrement dû à des erreurs supérieures à l'e. r. a. Enfin, il faut souligner l'intérêt d'une méthode permettant d'utiliser des unités géographiques de faible extension lorsqu'il s'agit d'une cartographie à échelle moyenne.

TABLEAU I.

Résumé des principaux domaines d'application du test.

p.	Précision des limites en unités près.	Nombre d'unités des îlots : échappant à la cartographie ($n_l - 1$).	Nombre d'unités des îlots : douteux ($n_l - 1$).
0,10	±1	1	1
0,15	±1	1	2
0,20	±2	1	2
0,25	±2	2	3
0,30	±3	2	3
0,35	±3	2	4

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) J. KLATZMANN, *La localisation des cultures et des productions animales en France*, Imprimerie Nationale, Paris, 1955.

(2) M. PHIPPS, *Bull. Ser. carte phytogéogr.*, série A, carte vég., 7, C. N. R. S., Paris.

(*Service de la Carte de la Végétation, C. N. R. S., Toulouse*
et *Laboratoire d'Agronomie, Faculté des Sciences,*
École Nationale Supérieure Agronomique, 145, *avenue de Muret, Toulouse.*)

PLANS D'EXPÉRIENCES. — *Aspects algébriques du problème de Yamamoto.* Note (*) de M. **Roger Guérin**, présentée par M. Henri Villat.

1. Introduction. — On a vu [(1), (2)] qu'on pouvait construire des carrés latins orthogonaux d'ordre $n = U + V$ à partir de carrés latins orthogonaux d'ordre U et V si l'on avait déterminé une solution du problème dit de « Yamamoto » suivant :

Soit $\mathcal{A}$ un anneau commutatif fini, trouver des *solutions distinctes* γ_i et γ'_i $(i = 1, \ldots, r)$ du système

$$(1) \qquad \boxed{\{A_1 \gamma'_{a'(i)} + (1 - A_1)\gamma_{a(i)}\} \cup \{A_2 \gamma_{b(i)} + (1 - A_2)\gamma'_{b'(i)}\} = \{\gamma'_i\} \cup \{\gamma_i\},}$$

où

$$A_1 = \frac{\beta'(\alpha + \beta)}{\alpha\beta' - \alpha'\beta}, \qquad A_2 = \frac{\alpha(\alpha' + \beta')}{\alpha\beta' - \alpha'\beta},$$

$$(2) \qquad \alpha, \quad \alpha', \quad \beta, \quad \beta', \quad \alpha + \beta, \quad \alpha' + \beta', \quad \alpha\beta' - \alpha'\beta,$$

étant des éléments réguliers de $\mathcal{A}$,

et $a(i)$, $b(i)$, $a'(i)$, $b'(i)$, permutations de $[1, r]$.

Soit p un diviseur premier de n = nombre d'éléments de $\mathcal{A}$: $n = pq$, si l'on a une solution du problème de Yamamoto dans GF(p) et un système de quatre générateurs vérifiant (2) dans un anneau $\mathcal{A}'$ ayant q éléments, il est facile de voir (3) qu'on a une solution du problème de Yamamoto dans $\mathcal{A}$.

Ainsi, dans la suite, on étudie ce système dans un corps GF(p).

2. Définition. — *Matrice quasi diagonale droite* (resp. gauche). — C'est une matrice carrée A d'ordre $2r$, réunion de quatre sous-matrices carrées d'ordre r : a_1, a_2, a_3, a_4

$$A = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 \\ a_3 & a_4 \end{pmatrix}$$

telle que a_1 et $a_4 = 0$ (resp. a_2 et $a_3 = 0$).

3. Deux cas particuliers fondamentaux. — 1° *Coefficients symétriques :* $A_1 = A_2 = \lambda$. — On montre que le système (1) peut s'écrire

$$(3) \qquad S_r(\Lambda; P, C) : \Lambda Z + (1 - \Lambda) PZ = CZ,$$

où Z est un vecteur dont les $2r$ *composantes doivent être distinctes.*

P est une matrice de permutation quasi diagonale droite d'ordre $2r$;

C, matrice de permutation d'ordre $2r$ (une condition nécessaire immédiate est que C et $P^{-1}C$ aient leurs diagonales nulles);

$\Lambda = \lambda I$; I, matrice unité d'ordre $2r$.

2° *Coefficients non symétriques.* — On pose

$$A_1 = \lambda, \qquad A_2 = \varepsilon;$$

on montre que le système peut encore s'écrire sous la forme (3), avec Λ, matrice quasi diagonale gauche : $a_1 = \lambda$ I, $a_4 = \varepsilon$ I (I est la matrice unité d'ordre r).

On se limitera au cas où C *est une matrice de permutation quasi diagonale gauche* (C, quasi diagonale droite se ramène à celui-ci).

On remarquera que pour $r = 3$, C est nécessairement quasi diagonale. On aura donc une étude exhaustive du système pour $r = 3$.

4. Propriétés du système linéaire $S_r(\Lambda\,PC)$:

1° Le système est invariant par translation et homothétie;

2° Si Z est solution d'un système (3), Z et QZ définissent les mêmes ensembles $\{\gamma_i\}$ et $\{\gamma'_i\}$; Q, matrice de permutation d'ordre $2r$ dans le cas d'un système à coefficients symétriques; Q, matrice de permutation *quasi diagonale* d'ordre $2r$ dans le cas d'un système à coefficients non symétriques.

Il est naturel d'écrire (Q venant d'être défini)

$$(P, C) \sim (P', C') \Leftrightarrow \exists\, Q \quad \text{telle que} \quad P' = Q^{-1}PQ, \quad C' = Q^{-1}CQ;$$

3° Les transformations

$$\Lambda^{-1}, \quad I - \Lambda, \quad (I - \Lambda)^{-1}, \quad (\Lambda - I)\Lambda^{-1}, \quad \Lambda(I - \Lambda)^{-1}$$

correspondent aux six permutations du triplet des classes d'équivalences (définies par les longueurs des cycles) auxquelles appartiennent respectivement P, C et $C^{-1}P$;

4° Si μ, ρ, θ sont respectivement le nombre des cycles de P, C, $C^{-1}P$, alors

$$\mu + \rho + \theta \quad \text{pair};$$

5° Un couple (PC) étant donné, on obtiendra, sans parler des conditions pour Z d'avoir des composantes distinctes, *un système d'équations de compatibilité en* (λ *et* ε) *ou* λ.

5. Méthodologie. — On constatera que le procédé suivant est exhaustif.

Soit $\mathcal{T}$ l'ensemble des matrices de permutations diagonales droites et $\mathcal{R}$ la relation d'équivalence classique $P\mathcal{R}P' \Leftrightarrow \exists\, Q$, matrice de permutation telle que $P' = QPQ^{-1}$.

Soit $\mathcal{C}$ l'ensemble des matrices de permutations, $\mathcal{T}_{P_0}$ la famille des permutations commutant avec P_0 et $\mathcal{R}_{P_0}$ la relation d'équivalence sur les matrices C

$$C'\mathcal{R}_{P_0}C \Leftrightarrow \exists\, Q \quad \text{telle que} \quad C' = QCQ^{-1}, \quad Q \in \mathcal{T}_{P_0}.$$

1° On se fixe un représentant $P_0 \in \mathcal{T}/\mathcal{R}_{P_0}$ et l'on choisit les différents représentants $C_0 \in \mathcal{C}/\mathcal{R}_{P_0}$;

2° Les propriétés 4, 3° et 4° et les conditions de la définition 3 *réduisent considérablement* les classes d'équivalences à prendre en considération;

3° Les différentes couples (P_0C_0) ainsi déterminés, fournissant des

équations de compatibilité en λ. On ne retiendra que les équations du second degré, car il est facile de trouver les corps de rupture et de vérifier que tous les z_i sont distincts.

6. Résultats :

a. $r = 3$: On a fait l'étude exhaustive, mais il suffit de remarquer que $\forall p$ premier, au moins une des trois équations :

$$x^2+3=0, \qquad x^2+15=0, \qquad x^2-5=0,$$

a une racine dans G F (p), $p \geqq 7$.

Voici une solution au problème de Yamamoto dans chacun de ces trois cas :

			Équations de compatibilité.
$P=(14)(2536)$;	$z_1=1$,	$z_4=0$	$x^2+3=0$, avec $x=2\lambda-1$
$C=(12)(5643)$;	$z_2=\lambda$,	$z_5=\lambda+1$	
(Coeff. symétr.)	$z_3=1-\lambda$,	$z_6=\lambda-1$	
$P=(14)(2536)$;	$z_1=1$,	$z_4=0$	$x^2+15=0$, avec $x=4\lambda-3$
$C=(12)(5463)$;	$z_2=\lambda$,	$z_5=\lambda+1$	
(Coeff. symétr.)	$z_3=3-\lambda$,	$z_6=1-\lambda$	
$P=(14)(2536)$;	$z_1=1$,	$z_4=0$	$x^2-5=0$, avec $x=2\lambda-3$
$C=(123)(466)$;	$z_2=\lambda$,	$z_5=2(\lambda-1)$	$\varepsilon=-1$
(Coeff. non sym.)	$z_3=\lambda-1$,	$z_6=2$	

b. $r = 4$: Une étude systématique n'est pas nécessaire, voici en effet une solution valable $\forall p$, $p \geqq 11$ [c'est la solution du cas le plus simple d'un système $S_4(\Lambda;\, P,\, C)$ se décomposant en deux sous-systèmes $S_2(\Lambda';\, P',\, C')$] :

			Équations de compatibilité.
$P=(15)(26)(37)(48)$;	$z_1=1$,	$z_5=0$	$\varepsilon+\lambda=0$
$C=(12)(56)(34)(78)$;	$z_2=\lambda$,	$z_6=\lambda+1$	
	$z_3=3$,	$z_7=2$	
	$z_4=\lambda+2$,	$z_8=\lambda+3$	

c. $r = 5$: Au moins une des équations

$$x^2-3=0, \qquad x^2+3=0, \qquad x^2+1=0$$

a une solution dans un corps quelconque G F (p), $p \geqq 13$.

Voici une solution du problème de Yamamoto dans chacun de ces cas :

			Équations de compatibilité.
$P=(1.9)(2.10)(3.6)(4.8.5.7)$;	$z_1=1$,	$z_6=2$	$\lambda^2-3=0$
$P=(1.2)(9.10)(3.8)(4.7.5.6)$;	$z_2=\lambda$,	$z_7=2\lambda+2$	$\varepsilon+\lambda=0$
	$z_3=3$,	$z_8=\lambda+2$	
(Coeff. non sym.)	$z_4=\lambda+3$,	$z_9=0$	
	$z_5=2\lambda$,	$z_{10}=\lambda+1$	
$P=(1.9.2.10)(3.6.4.7.5.8)$;	$z_1=-2$,	$z_6=2$	$x^2+1=0$,
$C=(1.10.2.9)(3.4.6.8.5.7)$;	$z_2=\lambda-2$,	$z_7=0$	avec $x=\lambda-1$
	$z_3=1$,	$z_8=\lambda$	
(Coeff. symétr.)	$z_4=-\lambda+2$,	$z_9=\lambda-3$	
	$z_5=\lambda-1$,	$z_{10}=-1$	

			Équations de compatibilité.
$P = (1.9)\,(2.10)\,(3.6)\,(4.7)\,(5.8)$;	$z_1 = 2$,	$z_6 = \lambda + 3$	
$C = (1.2)\,(9.10)\,(3.8)\,(4.6)\,(5.7)$;	$z_2 = 2\lambda$,	$z_7 = 6$	$\lambda^2 + 3 = 0$
	$z_3 = 4$,	$z_8 = 2\lambda + 6$	$\varepsilon + \lambda = 0$
(Coeff. non sym.)	$z_4 = \lambda + 7$,	$z_9 = 0$	
	$z_5 = 2\lambda + 4$,	$z_{10} = 2\lambda + 2$	

Généralisation. — Les procédés utilisés pour $r = 5$ conduisent à la remarque suivante :

Supposons qu'on ait dans G F (p) :

Premier cas : deux systèmes $S_2\,(\Lambda;\ P,\ C)$ et $S_3\,(\Lambda';\ P',\ C')$ ayant même équation de compatibilité en λ du second degré;

Deuxième cas : deux systèmes $S_2\,(\Lambda;\ P,\ C)$ et $S_3\,(\Lambda';\ P',\ C')$ tels que l'élimination de λ ou ε entre les deux équations de compatibilité donne une équation du second degré en λ ou ε;

et soit q un entier, $(q,\ 6) = 1$, on peut alors construire dans l'anneau $\mathcal{A} = Z/q \times$ G F (p) une solution au problème de Yamamoto pour r quelconque, en transférant les solutions des systèmes $S_2\,(\Lambda;\ P,\ C)$ et $S_3\,(\Lambda';\ P',\ C')$ convenablement répétés. Plus précisément nous avons établi :

PROPOSITION. — *On possède une solution au problème de Yamamoto de rang r, sur un anneau d'ordre n, si* $(n,\ 6) = 1$, *et si l'une des conditions suivantes est vérifiée :*

1° $r = 2s$, $\quad \exists p \mid n$, *p premier* ≥ 5, $\quad n \geq 9(s-1)$;
2° $r = 3s$, $\quad \exists p \mid n$, *p premier* ≥ 7, $\quad n \geq 23(s-1)$;
3° $r = 5s$, $\quad \exists p \mid n$, *p premier* ≥ 13, $\quad n \geq 37(s-1)$;
4° $(r,\ 30) = 1$, $\quad \exists p \mid n$, *p premier* ≥ 13, $\quad n \geq 37([r/5] + 1)$,
avec $[r/5]$ = *partie entière de* $r/5$.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) YAMAMOTO, *Bull. Inst. intern. Stat.*, 1961, p. 73.

(2) BARRA et GUÉRIN, *Extension des carrés gréco-latins cycliques* (Publ. de l'Institut de Statistique de l'Université de Paris, sous presse).

(3) BARRA et GUÉRIN, *Construction de carrés latins orthogonaux* (sous presse).

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Un modèle simple de la transition en écoulement de Poiseuille.* Note de M. **Jacques Maurin**, présentée par M. Maurice Roy.

Ce modèle est exposé ici dans le cas d'une conduite circulaire indéfinie, traitée en coordonnées cylindriques, et en l'absence d'action extérieure à distance.

Les équations non dimensionnelles de Navier-Reynolds de la vitesse longitudinale moyenne locale $\bar{u}$ se réduisent à

$$(1)\qquad \frac{1}{r}\frac{\partial r\,\overline{uw}}{\partial r} = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial x} + \frac{1}{\mathcal{R}}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial \bar{u}}{\partial r}\right) \qquad \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial x} = \text{Cte},\ \mathcal{R} = \frac{U_m R_0}{\nu}\right).$$

Les quantités surlignées sont des moyennes temporelles.

Les longueurs sont rapportées à R_0, rayon de la conduite, les vitesses à leur moyenne transversale U_m donnant le débit $\pi R_0^2 \rho U_m$, les pressions à ρU_m^2. Les vitesses sont prises nulles sur les parois $r = \pm 1$. Les moyennes sont prises indépendantes de la coordonnée longitudinale x; elles sont, en outre, considérées, à cause des conditions de l'écoulement, comme possédant la symétrie de révolution autour de l'axe de la conduite.

Si l'on définit une fonction de perturbation

$$\gamma(r) = \int_0^r \mathcal{R}\,\overline{uw}\,dr,$$

l'intégration de (1) conduit, en posant $\gamma = \mathcal{C}g$, à l'expression de la vitesse moyenne locale

$$\bar{u} = \left(2 + \frac{\mathcal{C}}{4}\right)(1 - r^2) - \mathcal{C}[g(1) - g(r)]; \qquad \mathcal{C} = -\left(\mathcal{R}\frac{\partial \bar{p}}{\partial x} + 8\right),$$

avec

$$(2)\qquad \int_0^1 g(r)\,d(r^2) - g(1) + \frac{1}{8} = 0.$$

La fonction $\bar{u}(r)$ étant paire par symétrie de révolution, il en est de même de $g(r)$.

Le nombre $\mathcal{C} \geq 0$, nombre global de turbulence, caractérise le surcroît de perte de charge et de frottement de paroi par rapport au régime laminaire non perturbé. Ces deux grandeurs s'expriment, en effet, ici

$$\left|\frac{\partial \bar{P}}{\partial X}\right| = \mu\frac{U_m}{R_0^2}(\mathcal{C} + 8) \qquad \text{et} \qquad \tau_0 = -\mu\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial R}\right)_{R=R_0} = \frac{\mu}{2}\frac{U_m}{R_0}(\mathcal{C} + 8)$$

et l'expression de $\bar{u}$ montre que la solution laminaire parabolique s'obtient pour $\mathcal{C} = 0$.

On déduit de la définition de g, de sa parité, et de l'équation de continuité [1].

$$(3) \quad \begin{cases} g(0)=0; \quad g^{(2p+1)}(0)=0 & (p \text{ entier} \geqq 0), \\ g^{(q)}(1)=0 & (1 \leqq q \text{ entier} \leqq 3). \end{cases}$$

La tension de Reynolds γ' est notamment stationnaire nulle jusqu'à l'ordre 2 inclus à proximité des parois, ce qui correspond à la zone dite sous-couche laminaire.

Il a été établi [2] que l'instabilité des profils laminaires de vitesse u est liée à la présence de points d'inflexion de ces profils. D'autre part, les profils turbulents moyens expérimentaux sont convexes $\bar{u}'' \leqq 0$. On examine ici les conséquences de l'hypothèse suivant laquelle le profil turbulent moyen serait lui-même à la limite d'une instabilité de type inflexionnel. Cette hypothèse est celle d'un point d'inflexion conservant la convexité, c'est-à-dire d'un méplat du quatrième ordre. Elle s'exprime comme suit :

$$(4) \quad g''[0 \leqq r \leqq 1] \leqq \frac{4}{\mathfrak{T}} + \frac{1}{2}; \qquad g''[r_M(\mathfrak{T})] = \frac{4}{\mathfrak{T}} + \frac{1}{2}; \qquad g'''[r_M(\mathfrak{T})] = 0.$$

Les deux équations bloquent deux degrés de liberté, dont l'un est représenté par r_M. L'autre peut être tout paramètre lié à g; il est commode de le définir par $A = g(1)$.

Si l'on exprime la fonction paire g par un développement convenable

$$g = \sum_m \alpha_m f_m(r)$$

de base f, et si l'on écrit que ce développement vérifie les conditions (2), (3), (4), il vient

$$-g(r) = g_0(r) + A g_a(r) + B g_b(r) + C g_c(r) + \ldots,$$

B, C, ... coefficients α restant libres;
$g_{0,a,b,c,\ldots}$, suites f numériques déterminées.

La solution laminaire pure des équations de Navier-Stokes étant ici entièrement déterminée par ses conditions aux limites sous la forme d'une parabole, qui est une suite entière paire de degré minimal, il a été étudié la zone de $\mathfrak{T}$ dans laquelle subsistent des solutions de ce type.

On trouve que ses frontières coïncident avec celles [3] de la transition expérimentale, soit $0 \leqq \mathfrak{T} < 10$, et qu'elle se décompose en trois domaines :
— l'un $0 \leqq \mathfrak{T} < 2{,}0$, où la solution est unique et de type laminaire;
— un autre $2{,}0 \leqq \mathfrak{T} \leqq 2{,}4$, où coexistent deux solutions, l'une de type resté laminaire, l'autre de type turbulent;
— un troisième enfin $2{,}4 \leqq \mathfrak{T} \leqq 10$, où la solution est de type turbulent.

Dans le troisième domaine, limitrophe à la turbulence établie, apparaît une indétermination, d'ailleurs restreinte, dont la confrontatoin avec l'expé-

rience conduit à attribuer à l'écoulement moyen une tendance à l'équirépartition de la dissipation d'énergie ([4]).

Les résultats obtenus s'accordent avec l'acquit expérimental actuel. En particulier :

— les domaines de la transition respectivement limitrophes à la laminarité et à la turbulence établie sont effectivement séparés par un domaine expérimental ([5]) d'intermittence approximativement donné par $1,2 \leq \mathfrak{T} \leq 3,5$, dans lequel coexistent alternativement deux profils, l'un de type laminaire, l'autre de type turbulent.

— une extrapolation dans la zone de transition pour $\mathfrak{T} = 8$ du profil turbulent expérimental universel ([6]), extrapolation dont on peut démontrer qu'elle comporte une marge d'imprécision de $\pm 7\%$ due au fait que ce profil ne s'applique strictement qu'en turbulence établie, coïncide à 4% près avec le profil déduit du modèle.

Ce dernier montre enfin l'importance dans le mécanisme turbulent des dérivées de la vitesse moyenne, qui coïncident ici à un ordre de dérivation près avec celles de son rotationnel.

([1]) *Voir* également R. LEGENDRE, *La Houille Blanche*, n° spécial A, mai 1950, Grenoble.

([2]) *Voir*, par exemple, C. C. LIN, *The theory of hydrodynamic stability*, chap. VIII, p. 115-123, Cambridge University Press, 1955.

([3]) *Cf.* H. SCHLICHTING, *Boundary-layer theory*, Mc Graw Hill, New York, 1960, p. 521, *fig.* 20.18. La transition est matérialisée par le segment montant joignant les courbes laminaire et turbulente.

([4]) Ce postulat est à rapprocher du théorème d'électricité d'après lequel le débit d'électrons dans un conducteur se distribue de façon à équirépartir l'énergie dissipée.

([5]) D. COLES, *Interfaces and intermittency in turbulent shear flow* (Colloque Intern. de Mécanique de la Turbulence, août-septembre 1961, Marseille).

([6]) S. GOLDSTEIN, *Modern Developments in fluid dynamics*, Clarendon, Oxford, 1950, vol. II, p. 335.

AÉRODYNAMIQUE. — *Étude expérimentale de l'interaction entre un écoulement supersonique et un jet sonique transversal.* Note (*) de MM. **Jean Allègre** et **Andrew Charwat**, transmise par M. Henri Moureu.

1. Un jet transversal pénétrant dans un écoulement supersonique engendre un ensemble de forces, dont la composante, suivant la direction de ce jet, est égale à la quantité de mouvement de l'écoulement injecté, affectée d'un « coefficient d'amplification » directement lié au caractère géométrique de l'interaction entre le jet et l'écoulement. On a trouvé des coefficients d'amplification positifs variant entre 1 et 4 dans des expériences sur plaque plane (1) et dans des mesures sur les tuyères d'éjection [(2), (3)]. La possibilité d'obtenir de telles amplifications de l'effort d'un jet transversal revêt un intérêt pratique considérable, en particulier dans le guidage des fusées.

Le champ d'interaction comprend des zones de décollement où existent des tourbillons. De ce fait, la structure est fort complexe et dépend d'un nombre important de paramètres : angle de divergence de la tuyère supersonique, emplacement et angle de l'injection secondaire, grandeurs dynamiques spécifiques des deux écoulements, etc.

L'amplification de la force latérale admet des optimums; les résultats expérimentaux et les modèles théoriques [(4), (5)] proposés jusqu'à présent ne suffisent pas à les déterminer avec la précision souhaitable. Une étude fondamentale du mécanisme de l'interaction a paru, de ce fait, nécessaire. Les résultats obtenus dans un cas particulier sont résumés sur les figures ci-dessous; ces données vont permettre de dégager les lois générales de telles interactions.

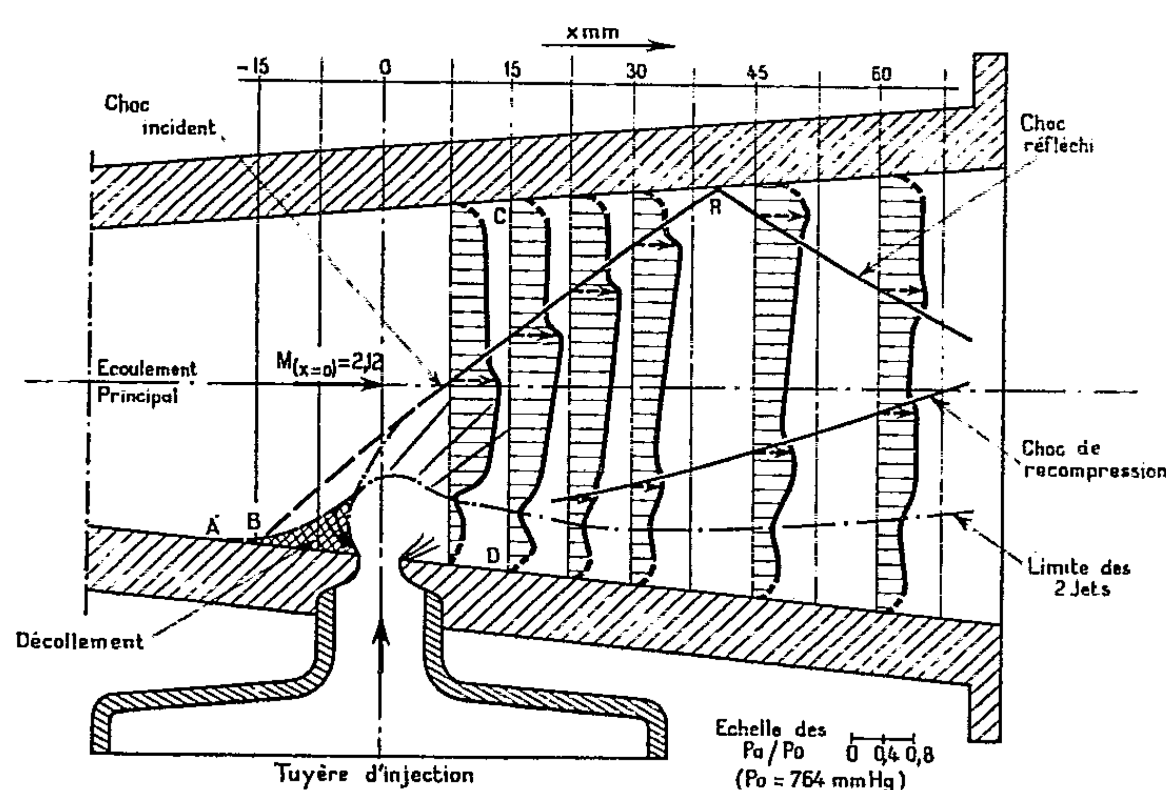


Fig. 1.

2. Les expériences ont été réalisées avec une tuyère de révolution, dont le divergent tronconique à paroi transparente a un angle au centre de 10°. L'orifice d'injection, qui constitue un col sonique, débouche dans la section de la tuyère où le nombre de Mach est 2,12. Les pressions et les températures génératrices des deux écoulements sont toutes deux égales aux conditions atmosphériques. Les débits massiques des deux écoulements sont, en kilogrammes par seconde, respectivement égaux à 0,00475 et 0,170; leur rapport est 0,028.

On a porté, sur la figure 1, les rapports des pressions d'arrêt P_A (à l'aval d'un choc droit) à la pression génératrice P_0, obtenus dans le plan méri-

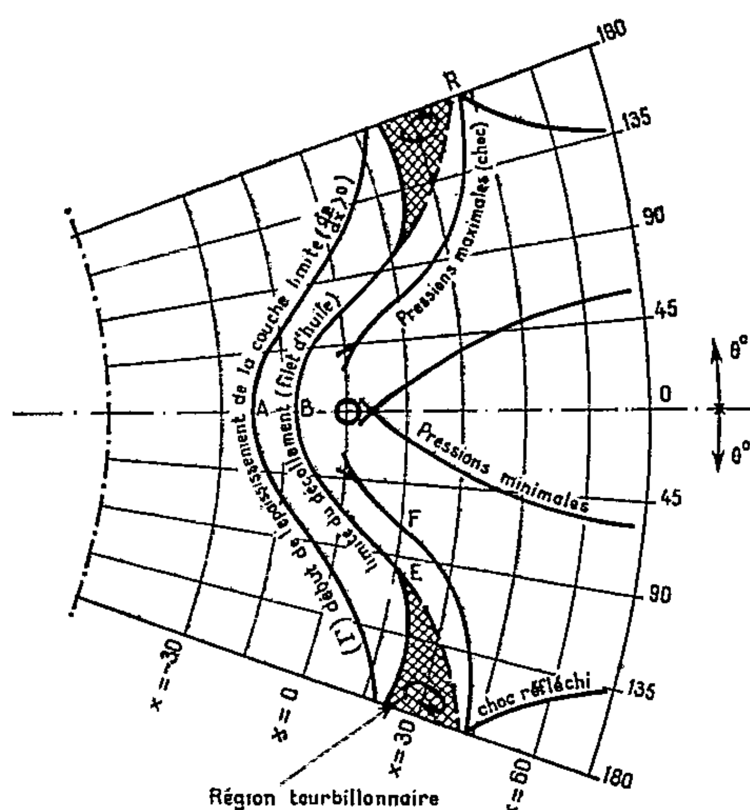


Fig. 2.

dien de la tuyère primaire passant par l'orifice d'injection. On remarque que l'interaction présente des analogies avec celle qui serait provoquée par une protubérance sur la paroi :

a. un décollement de l'écoulement à l'amont de l'injection, décollement qui crée un choc oblique;

b. un recollement à l'aval de l'injection, recollement qui occasionne un choc de recompression.

Toutefois, dans le cas où la tuyère d'injection se termine par un col sonique, une détente libre (asymétrique) se produit à la sortie du jet secondaire; la similitude avec l'interaction résultant de la protubérance n'est donc pas complète.

La figure 2 montre la configuration des effets de l'interaction sur la surface développée du divergent; néanmoins, il faut noter que c'est le caractère tridimensionnel du phénomène qui domine le comportement de la force transversale totale due à l'interaction. On distingue la courbe des pressions maximales (intersection du choc avec la paroi), précédée par une autre courbe limitant le début du décollement, et qui a été déterminée

par la localisation d'un filet d'huile colorée précédant la zone de décollement. L'enveloppe (Γ) fixe le commencement de l'épaississement de la couche limite, lequel est directement lié à un gradient positif de pression statique ($dp/dx > 0$). A l'aval du choc, la courbe des pressions statiques minimales paraît s'identifier à l'emplacement du recollement de l'écoulement pariétal.

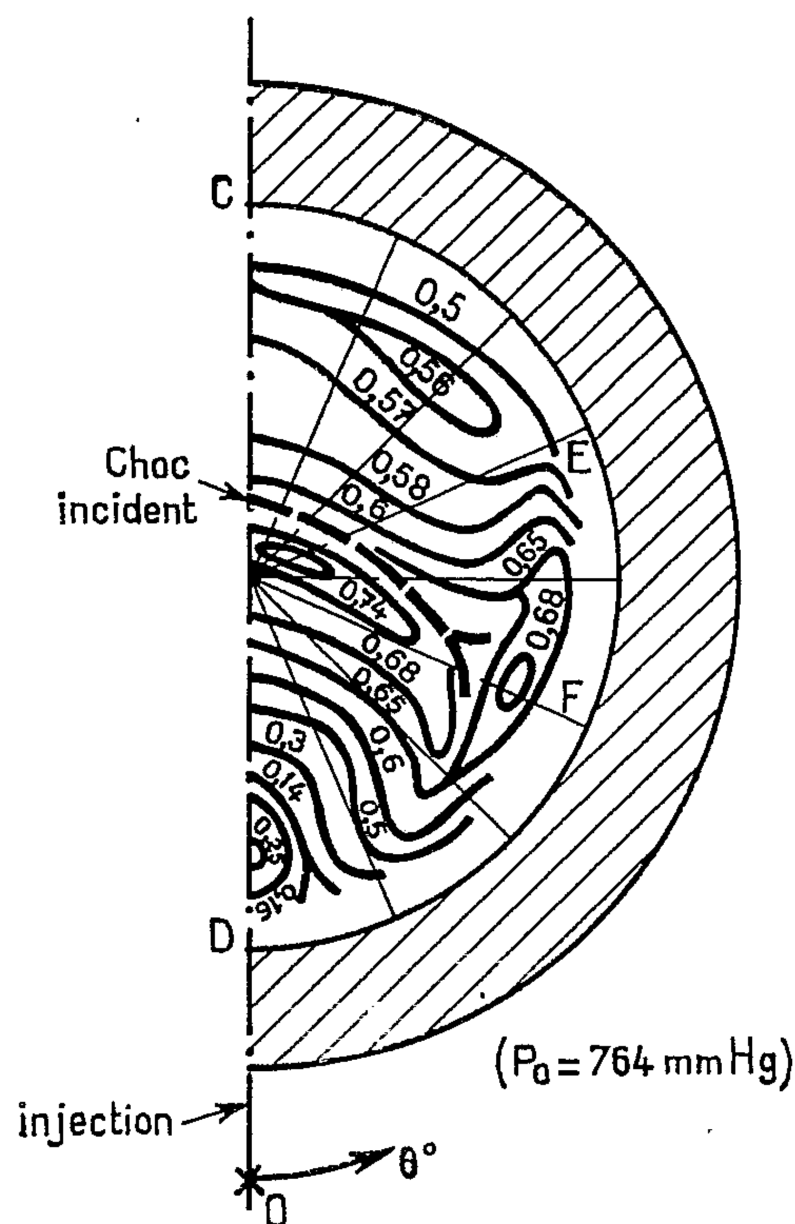


Fig. 3.

La figure 3 représente le tracé des isobares des pressions d'arrêt mesurées dans une section transversale de l'écoulement à l'aval de l'injection ($x = 15$ mm). On distingue nettement le choc incident et la région décollée.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) M. Roy, *Rech. Aéron.*, n° 52, juillet-août 1956.
(2) G. Dupuichs, *Journal de l'A.F.I.T.A.E.*, n° 2, 1962.
(3) J. F. Newton, *A. R. S. Journal*, août 1962.
(4) Mager, *A. R. S. Journal*, décembre 1961.
(5) Broadwell, *Report of Space Technology Laboratory*, 15 mars 1962.

(*Laboratoire d'Aérothermique du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Solution explicite approchée du problème du mur de soutènement avec surface libre inclinée.* Note (*) de MM. **Eugeniusz Dembicki** et **Robert Sibille**, présentée par M. Albert Caquot.

Nous appliquons ci-après la méthode décrite en ([1]) et ([2]), à la résolution approchée du problème suivant : Soit un massif en état d'équilibre limite plan, borné par la demi-droite OA et par un écran rigide rectiligne OB.

Sur OA, le massif supporte une charge normale uniforme p. Le matériau est cohérent, pesant et obéit à la loi de Coulomb.

Le long de OB, la contrainte est inclinée d'un angle constant δ_2 (*fig.* 1). C'est le problème classique du mur de soutènement, qui revient, pour $\beta = -\pi/2$ à celui des fondations.

Le problème est traité dans le cas de la discontinuité de Prandtl à la fois en butée et en poussée (schéma à trois zones), ce qui exige :

$$(1)\qquad \beta < \beta_0 \quad \text{avec}\begin{cases} \beta_0 = \varepsilon - \dfrac{1}{2}\left(\varkappa\,\delta_2 - \arcsin\dfrac{\sin\delta_2}{\sin\rho}\right), \\ \varkappa = \pm 1 \quad \text{(selon le type d'équilibre sur OA : poussée ou butée).} \end{cases}$$

Les équations de l'équilibre limite s'écrivent en coordonnées u, v et en inconnues ξ et η, adimensionnelles :

$$(2)\qquad \begin{cases} \cos(\psi+\mu)\dfrac{\partial\xi}{\partial u} + \sin(\psi+\mu)\dfrac{\partial\xi}{\partial v} = -\dfrac{L}{\sigma}\sin(\psi+\tau), \\ \cos(\psi-\mu)\dfrac{\partial\eta}{\partial u} + \sin(\psi-\mu)\dfrac{\partial\eta}{\partial u} = \dfrac{L}{\sigma}\sin(\psi+\alpha)\,; \end{cases}$$

avec

$$2\psi = \varepsilon - \eta - 2\varepsilon;\qquad \sigma = \exp[(\varepsilon+\eta)\operatorname{tg}\rho];$$
$$L = \frac{1}{2\sin\rho};\qquad \tau = \varepsilon - \mu;\qquad \alpha = \varepsilon + \mu.$$

Les traces des multiplicités caractéristiques dans le plan Ouv sont données par

$$(3)\qquad \frac{dv}{du} = \operatorname{tg}(\psi \pm \mu).$$

Zone AOC. — La solution est classique [*cf.* ([3])]; elle servira de test à notre méthode approchée qui consiste à donner la solution sous forme de développements limités :

$$(4)\qquad \begin{cases} v = v_0 + \left(\dfrac{dv}{du}\right)_0 u + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{d^2v}{du^2}\right)_0 u^2 + \dfrac{1}{6}\left(\dfrac{d^3v}{du^3}\right)_0 u^3, \\ \xi = \xi_{10} + \left(\dfrac{\partial\xi}{\partial u}\right)_0 u + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial^2\xi}{\partial u^2}\right)_0 u^2 + \dfrac{1}{6}\left(\dfrac{\partial^3\xi}{\partial u^3}\right)_0 u^3, \\ \eta = \eta_{10} + \left(\dfrac{\partial\eta}{\partial u}\right)_0 u + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial^2\eta}{\partial u^2}\right)_0 u^2 + \dfrac{1}{6}\left(\dfrac{\partial^3\eta}{\partial u^3}\right)_0 u^3\,; \end{cases}$$

(4_1) définit les caractéristiques $\nu = \nu(u)$;
(4_2) et (4_3) les inconnues $\xi(u)$ et $\eta(u)$.

Les formules (4) ne sont valables que pour

$$0 < u < R = \frac{\sin \rho}{\sin(\rho + \varepsilon)},$$

R étant le rayon de convergence des développements de Taylor de la solution, déterminé en [3].

Pour dépasser cette limite, on utilise la méthode de prolongement analytique; on détermine sur $u = u_0 < R$ les nouvelles valeurs frontières et l'on applique de nouveau la méthode.

Zone COD. — La solution approchée est donnée par les développements limités,

$$(5)\quad \begin{cases} \nu = au + bu^2 + cu^3, \\ \xi = \xi_{20} + \left(\dfrac{\partial \xi}{\partial r}\right)^{\text{II}}_{O_2} r + \left(\dfrac{\partial \xi}{\partial \theta}\right)^{\text{II}}_{O_2} (\theta - \theta_2) \\ \qquad + \left(\dfrac{\partial^2 \xi}{\partial r \partial \theta}\right)^{\text{II}}_{O_2} r(\theta - \theta_2) + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial^2 \xi}{\partial r^2}\right)^{\text{II}}_{O_2} r^2 + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial^2 \xi}{\partial \theta^2}\right)^{\text{II}}_{O_2} (\theta - \theta_2)^2, \\ \eta = \eta_{20} + \left(\dfrac{\partial \eta}{\partial r}\right)^{\text{II}}_{O_2} r + \left(\dfrac{\partial \eta}{\partial \theta}\right)^{\text{II}}_{O_2} (\theta - \theta_2) \\ \qquad + \left(\dfrac{\partial^2 \eta}{\partial r \partial \theta}\right)^{\text{II}}_{O_2} r(\theta - \theta_2) + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial^2 \eta}{\partial r^2}\right)^{\text{II}}_{O_2} r^2 + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial^2 \eta}{\partial \theta^2}\right)^{\text{II}}_{O_2} (\theta - \theta_2)^2; \end{cases}$$

avec

$$a = \operatorname{tg}\theta_2; \qquad b = \frac{1}{\cos^3\theta_2 \dfrac{dr}{d\theta}}; \qquad c = \frac{1}{2\cos^4\theta_2 \left(\dfrac{dr}{d\theta}\right)^2}\left(4\operatorname{tg}\theta_2 - \frac{\dfrac{d^2 r}{d\theta^2}}{\dfrac{dr}{d\theta}}\right),$$

où $dr/d\theta$ et $d^2r/d\theta^2$ sont calculés en O sur OD; les autres notations étant évidentes. Les dérivées en O_2 sont calculées à partir des dérivées en O_1

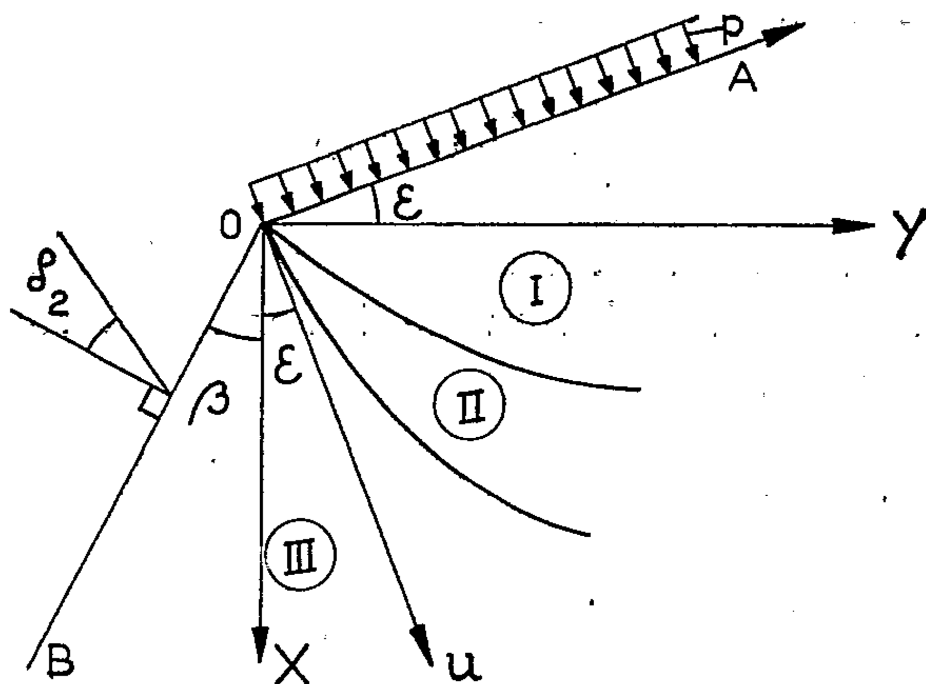


Fig. 1.

par développements limités sur le segment O_1O_2 [*cf.* ([2])]. Pour les dérivées en O_1 on se sert des équations de l'équilibre limite qui, après le passage à la limite pour $r = 0$, s'écrivent (en coordonnées polaires) :

$$(6)\quad \begin{cases} \cos(\psi+\mu-\theta)\dfrac{\partial\xi}{\partial r} + \sin(\psi+\mu-\theta)\dfrac{\partial^2\xi}{\partial r\,\partial\theta} + \cos(\psi+\mu-\theta)\dfrac{\partial\psi}{\partial\theta}\dfrac{\partial\xi}{\partial\theta} = -\dfrac{L}{\sigma}\sin(\psi+\alpha), \\ \cos(\psi-\mu-\theta)\dfrac{\partial\eta}{\partial r} + \sin(\psi-\mu-\theta)\dfrac{\partial^2\eta}{\partial r\,\partial\theta} + \cos(\psi-\mu-\theta)\dfrac{\partial\psi}{\partial\theta}\dfrac{\partial\eta}{\partial\theta} = \dfrac{L}{\sigma}\sin(\psi+\alpha), \end{cases}$$

Le rayon de convergence de ces développements est ici inconnu; nous n'avons pu que postuler qu'il est encore égal à R et contrôler cette hypothèse par comparaison avec les données numériques disponibles.

Soit O'_1 le point de O_1C (*fig.* 2) d'ordonnée r_0 (correspondant à $u = u_0$). Les développements limités utilisés autour de O_1 permettent de calculer

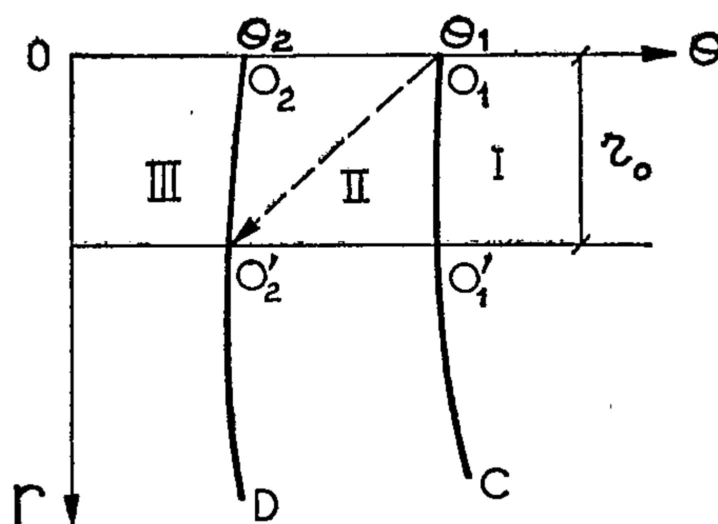


Fig. 2.

les valeurs approchées de toutes les dérivées en O'_2; on utilise encore pour aller au-delà la méthode de prolongement analytique.

Zone DOB. — Les calculs dans cette zone se font selon le schéma indiqué en ([2]); on est ramené au problème de Cauchy du type 3. Nous donnons ξ et η sous la forme approchée :

$$(7)\quad \begin{cases} \xi = \xi_{20} + \left(\dfrac{\partial\xi}{\partial u}\right)^{\rm III}_{O_2} u + \left(\dfrac{\partial\xi}{\partial v}\right)^{\rm III}_{O_2} v + \left(\dfrac{\partial^2\xi}{\partial u\,\partial v}\right)^{\rm III}_{O_2} uv + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial^2\xi}{\partial u^2}\right)^{\rm III}_{O_2} u^2 + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial^2\xi}{\partial v^2}\right)^{\rm III}_{O_2} v^2, \\ \eta = \eta_{20} + \left(\dfrac{\partial\eta}{\partial u}\right)^{\rm III}_{O_2} u + \left(\dfrac{\partial\eta}{\partial v}\right)^{\rm III}_{O_2} v + \left(\dfrac{\partial^2\eta}{\partial u\,\partial v}\right)^{\rm III}_{O_2} uv + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial^2\eta}{\partial u^2}\right)^{\rm III}_{O_2} u^2 + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial^2\eta}{\partial v^2}\right)^{\rm III}_{O_2} v^2. \end{cases}$$

Remarque. — Lorsque $\beta > \beta_0$ [équation (1)], il est nécessaire de prendre un schéma à deux zones séparées par une ligne de discontinuité. L'application de notre méthode permet de déterminer l'équation approchée de la ligne de discontinuité ainsi que les développements limités de ξ et η en O, dans la deuxième zone.

Résultats numériques. — Dans le cas où $\rho = 20^\circ$, $\beta = -40^\circ$, $\varepsilon = \rho/3$, $\rho_2 = +10^\circ$, $\varkappa = -1$ (butée sur OB) nous donnons, pour la première

zone, les résultats obtenus par notre méthode et les résultats exacts ([3]):

ZONE I.

Caractéristique OC. *Valeurs de* ξ *et* η *le long de* OC.

	ν.		ξ.		η.	
u.	Appr. n. l.	Exact.	Appr. n. l.	Exact.	Appr. n. l.	Exact.
0,1288.....	0,1865	0,1867	2,4400	2,4403	−0,9643	−0,9594
0,5187.....	0,7752	0,7685	2,8688	2,8692	−0,5817	−0,5816
1,3033.....	2,0317	1,9668	3,2281	3,4613	−0,0418	−0,0407

Remarque. — Appr. n. l. : Approximation non linéaire.

Pour les 2e et 3e zones nous donnons nos résultats comparés avec ceux obtenus par la méthode des différences finies [4].

ZONE II.

Caractéristique OD. *Valeurs de* ξ *et* η *le long de* OD.

	ν.		ξ.		η.	
u.	Appr. n. l.	Diff. finies.	Appr. n. l.	Diff. finies.	Appr. n. l.	Diff. finies.
0,1577.....	−0,0250	−0,0250	2,5265	2,5193	1,2889	1,2811
0,7080.....	−0,0221	−0,0224	3,1403	3,1129	1,5091	1,4513
1,1889.....	+0,0648	0,0538	3,3691	3,4593	1,5786	1,5757

ZONE III.

Valeurs de ξ *et* η *le long de* OB.

	ξ.		η.	
u.	Appr. n. l.	Diff. finies.	Appr. n. l.	Diff. finies.
0,1080.............	2,5198	2,5179	1,4681	1,4791
0,4947.............	3,1552	3,1216	1,9403	2,0833
1,4091.............	4,0781	3,9108	2,8607	2,8726

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) J. KRAVTCHENKO et R. SIBILLE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 79.

(2) R. SIBILLE, *Comptes rendus* 255, 1962, p. 365.

(3) V. V. SOKOLOWSKI, *Statics of Soil Media*, Butterworths Scientific Publication, London, 1960, p. 40.

(4) M. HAJAL, *Étude générale de la butée d'un écran plan contre un massif cohérent par la théorie des caractéristiques* (*Thèse de* 3e *cycle*, Grenoble, 1961).

(5) E. DEMBICKI, *Une méthode d'approximation non linéaire de résolution des problèmes d'équilibre limite des milieux cohérents* (*Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Grenoble, novembre 1962)

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Grenoble.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Mesure de la densité d'un matériau de grande épaisseur par rétrodiffusion d'un faisceau de rayons* γ. Note (*) de M. **Bernard Wack**, présentée par M. Albert Caquot.

Les mesures par rétrodiffusion ont trouvé une application très intéressante dans le Génie civil, pour la mesure de la densité des matériaux de construction (sols, bétons, etc.). Ce principe de mesure offre le grand avantage de n'être pas destructif dans le cas de mesure en surface, et peu destructif dans le cas des mesures en profondeur. Par contre, il offre deux inconvénients de principe que nous nous proposons d'étudier : d'une part, la quantité totale de matériaux, mesurée par des appareils de ce type, n'intervient pas d'une façon homogène et, d'autre part, la composition chimique du matériau est un paramètre de la mesure qu'on ne peut pas négliger dans la plupart des cas.

Épaisseur mesurée. — En raison de la géométrie de la mesure, ce sont les rayons dont le parcours est proche de l'appareil qui ont le plus de chance d'atteindre le détecteur, de sorte que la densité des parcours des rayons détectés est la plus forte près de l'ensemble source-détecteur, et va en diminuant lorsqu'on s'éloigne de celui-ci pour s'annuler à une distance h_0.

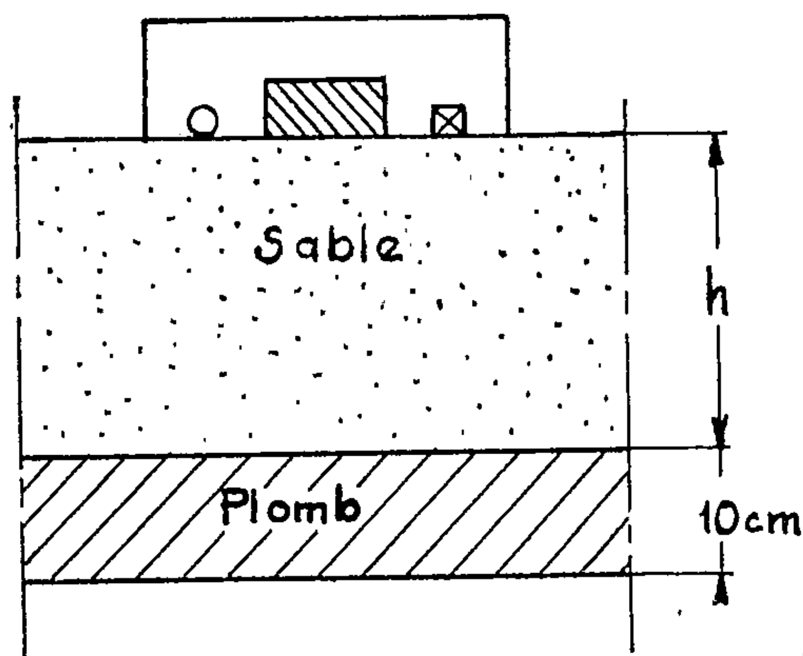


Fig. 1.

Cette répartition du rayonnement est mise en évidence par l'expérience schématisée ci-contre, où l'on fait varier h; la source utilisée dans notre cas était du césium 137 et la distance source-détecteur était de 22 cm. Sur la figure ci-après, on a porté la valeur du taux de comptage, sous forme relative, en fonction de h, pour deux valeurs extrêmes de la densité. En négligeant la diffusion du rayonnement d'une couche dans l'autre, la variation du taux de comptage en fonction de h donne l'image de la répartition du rayonnement dans le milieu mesuré. On constate que le

taux de comptage varie d'abord d'une façon quasi linéaire, puis tend asymptotiquement vers sa valeur finale pour $h - h_0$ et que l'épaisseur h_0 diminue lorsque la densité augmente. Donc, quoique la mesure intéresse une épaisseur totale h_0, elle ne pourra pas donner la valeur moyenne exacte de la densité du matériau sur cette épaisseur; ainsi, une hétérogénéité du matériau, comme un bloc de forte densité, n'aura pas la même influence sur la mesure suivant qu'elle est placée dans le haut ou dans

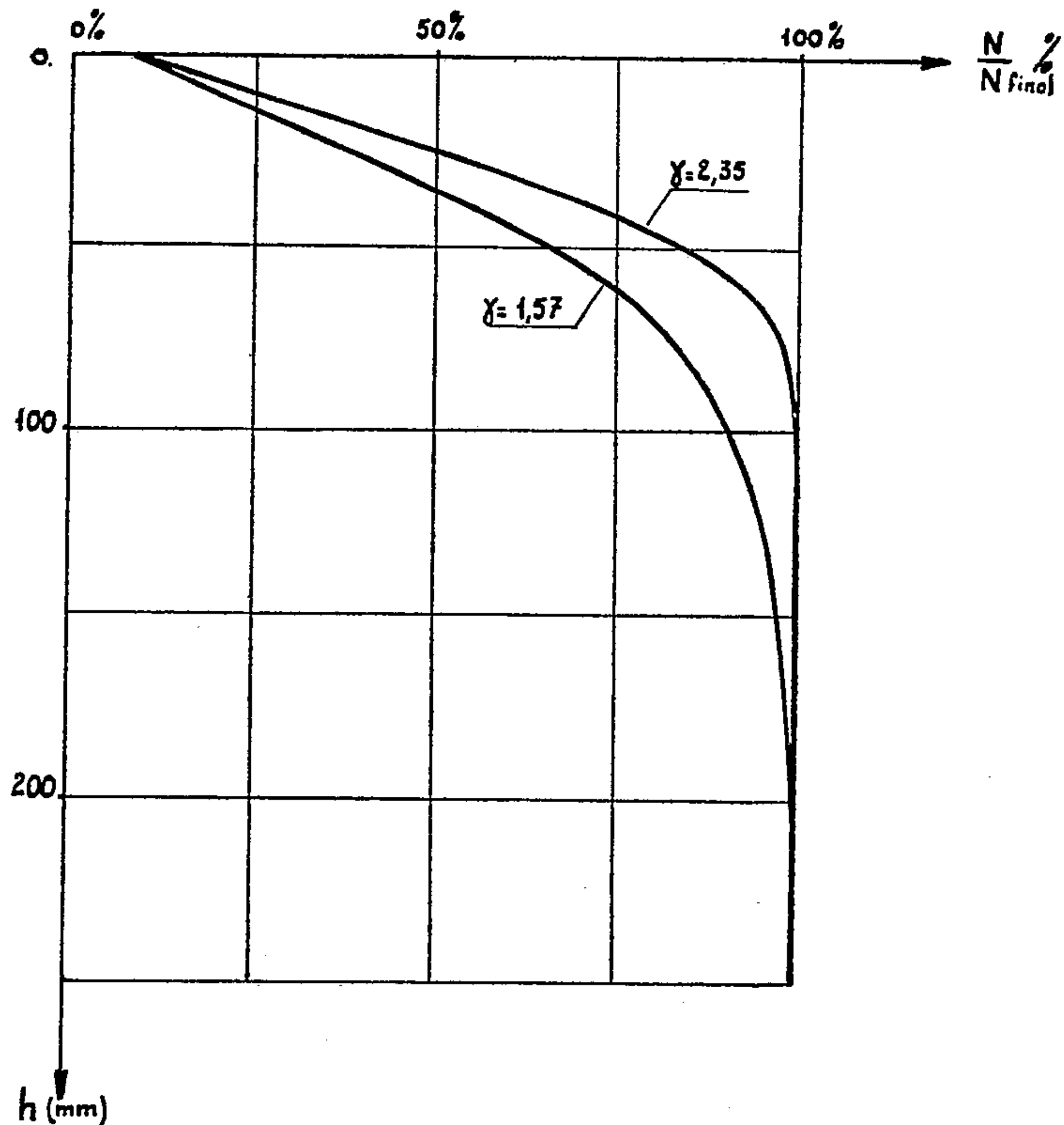


Fig. 2.

le bas du volume mesuré. La donnée de h_0 ne suffit donc pas pour définir le volume mesuré; il faut, en plus, donner les valeurs, par exemple, de l'épaisseur 95 et 75 %, épaisseurs qui transmettent 95 et 75 % du rayonnement total pour la densité donnée.

Dans le cas particulier où le sol est mis en place par couches et présente un gradient de densité en fonction de la profondeur, les résultats des mesures par rétrodiffusion présenteront un écart systématique par rapport aux résultats de mesures classiques qui font intervenir d'une façon homogène toute l'épaisseur de la couche. Dans un cas particulier, cet écart a été de + 10 %.

Cette forme de répartition du rayonnement, mise en évidence pour un appareil de mesure en surface, est valable aussi pour les mesures par rétrodiffusion en profondeur, la source et le détecteur étant introduits dans un sondage.

Influence de la composition chimique. — Si l'on veut éliminer l'influence de la composition chimique dans les mesures par radioactivité, on est obligé de travailler avec un rayonnement d'énergie suffisante pour que l'effet photoélectrique soit négligeable. En effet, si l'on fait abstraction de l'hydrogène, et comme la plupart des éléments constitutifs des sols et

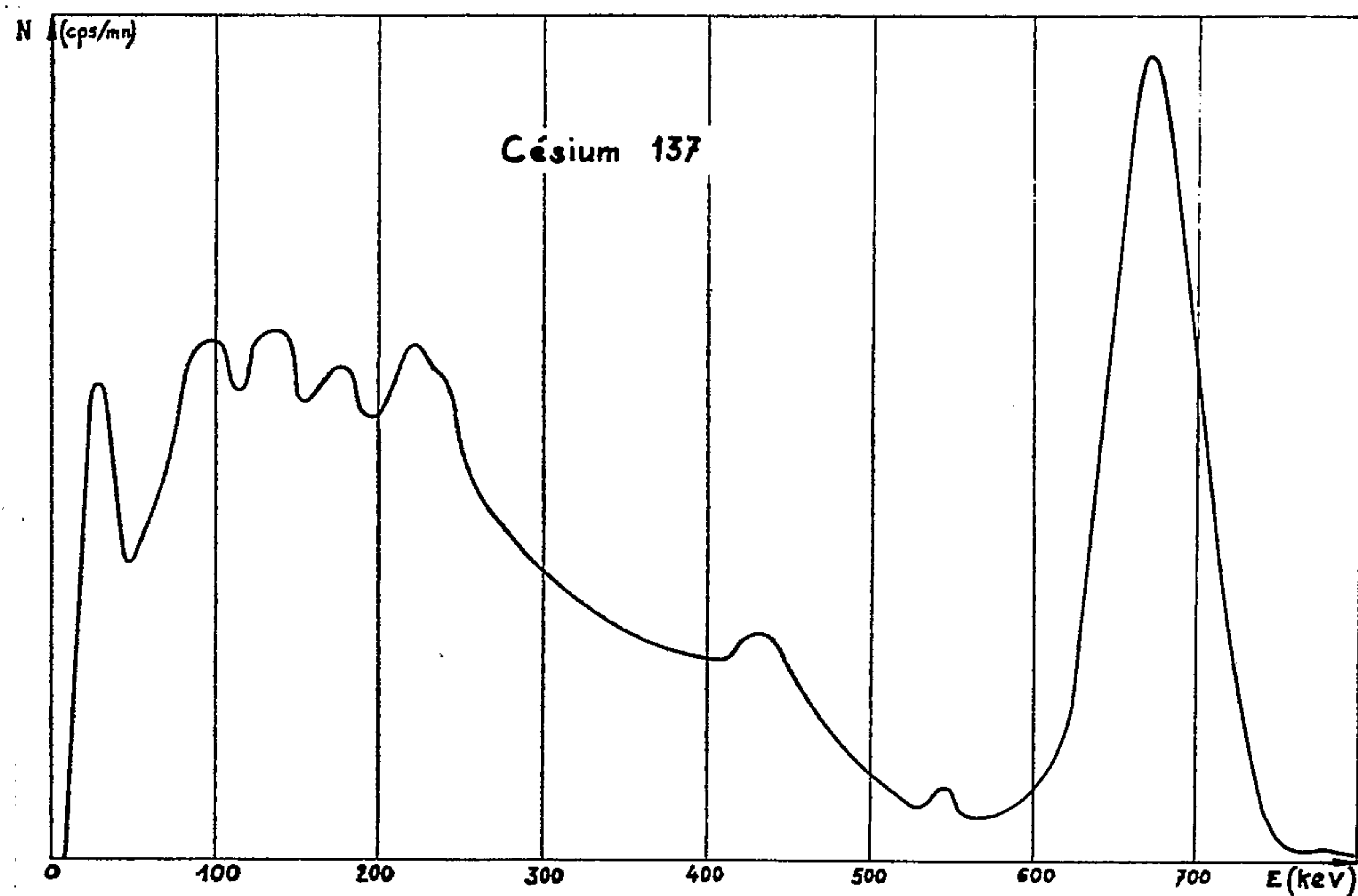


Fig. 3. — Césium 137.

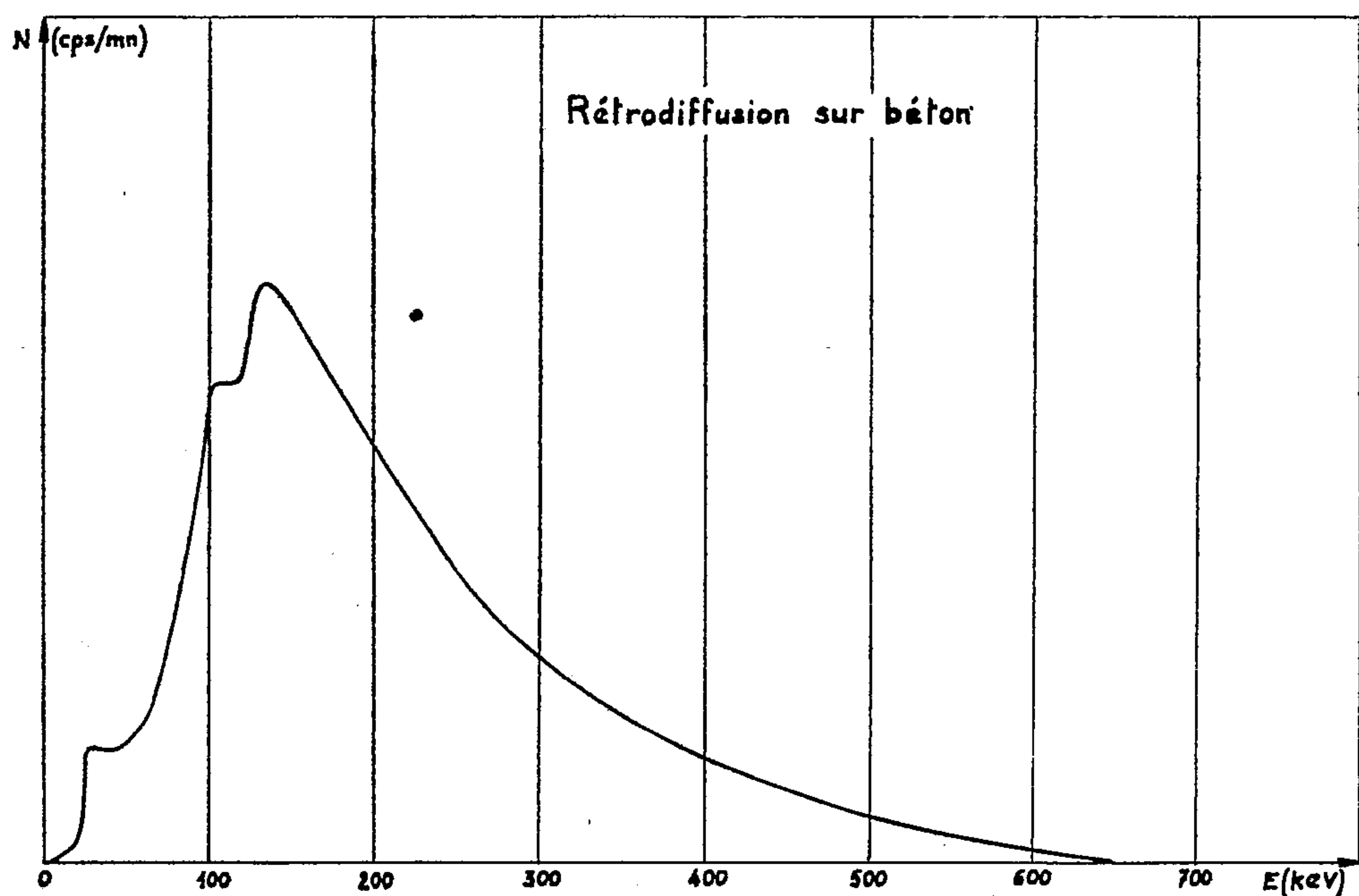


Fig. 4. — Rétrodiffusion sur béton.

bétons présentent la même valeur du rapport du nombre de protons au nombre atomique, les mesures qui ne font intervenir que la diffusion Compton sont indépendantes de la composition chimique.

Mais, pour les mesures par rétrodiffusion, le choix d'une source satisfaisant à ces conditions n'est pas suffisant pour éliminer l'influence de ce paramètre. En effet, le rayonnement détecté a subi au minimum une

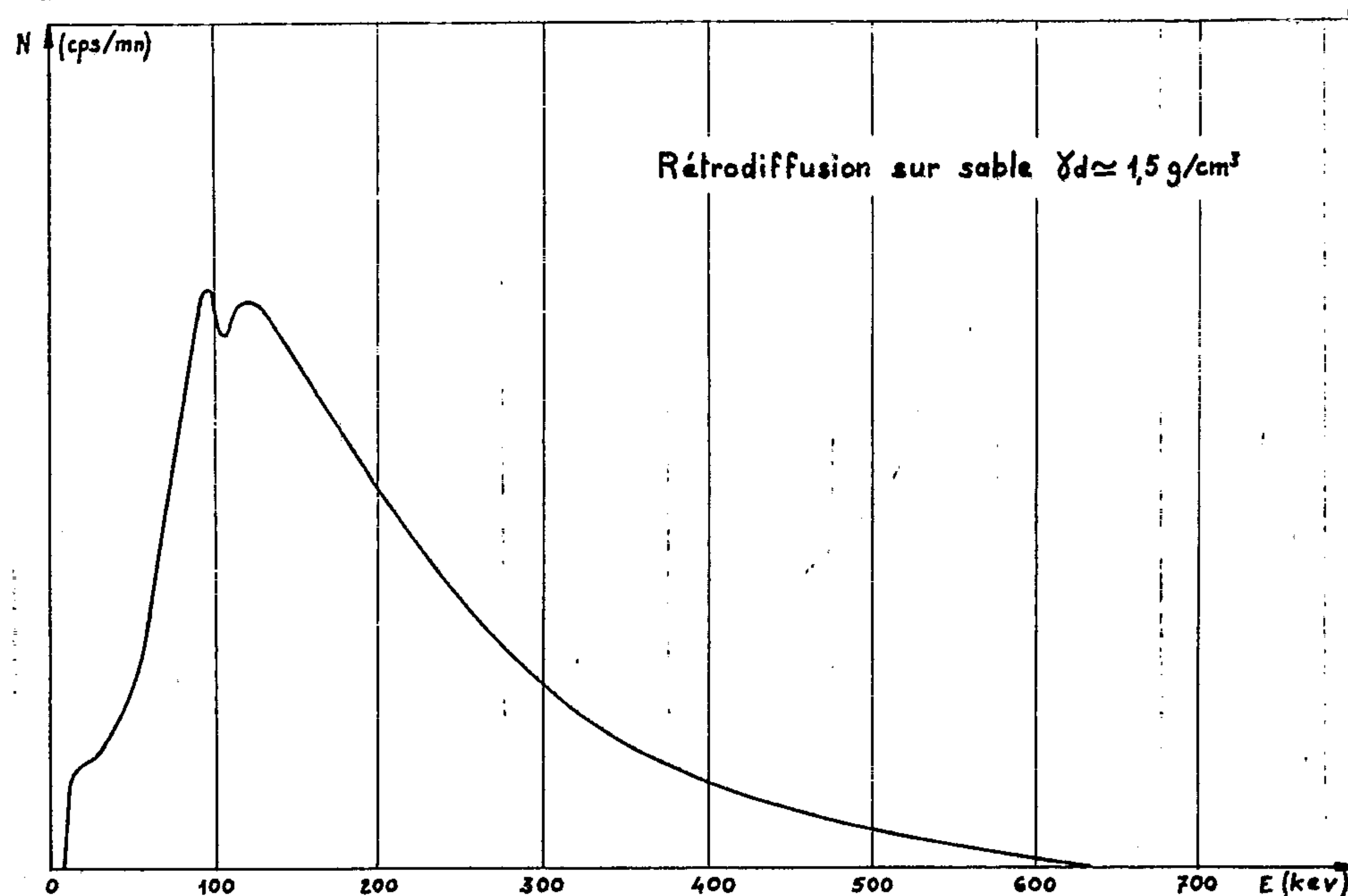


Fig. 5. — Rétrodiffusion sur sable.

diffusion Compton, si ce n'est plusieurs; il a donc forcément perdu de son énergie initiale au cours de son parcours et s'est rapproché de la bande énergétique où l'effet photoélectrique devient prépondérant.

Dans le cas particulier du césium 137, et pour une distance source-détecteur de 22 cm, nous donnons, ci-dessous, le spectre énergétique reçu après rétrodiffusion sur du sable et du béton, ainsi que le spectre initial.

Ces spectres ont été obtenus à l'aide d'un cristal de INa de dimensions 1 3/4-2″.

On constate que, dans les deux cas, le pic s'est déplacé de 670 keV à environ 100 keV, et donc qu'en fin de parcours le rayonnement a une probabilité non négligeable de subir une absorption photoélectrique; celle-ci est de 8 % pour la silice et de 25 % pour la chaux. Ce résultat explique les différences obtenues en étalonnant un appareil basé sur ce principe de mesure avec des sols de composition chimique différente : on obtient des écarts de densité allant jusqu'à 10 % en valeur relative.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble et Direction des Études et Recherches hydrauliques d'Électricité de France.*)

ASTRONOMIE. — *Rotation et masse de la partie centrale de la galaxie* NGC 1068. Note (*) de Mme **Renée Duflot**, présentée par M. André Lallemand.

La courbe de rotation obtenue à partir de mesures effectuées sur la raie H_β présente une « cassure ». Ce phénomène a déjà été signalé pour une autre galaxie NGC 4736. La masse calculée pour la partie centrale est de $2{,}61.10^{10}\mathfrak{M}_\odot$.

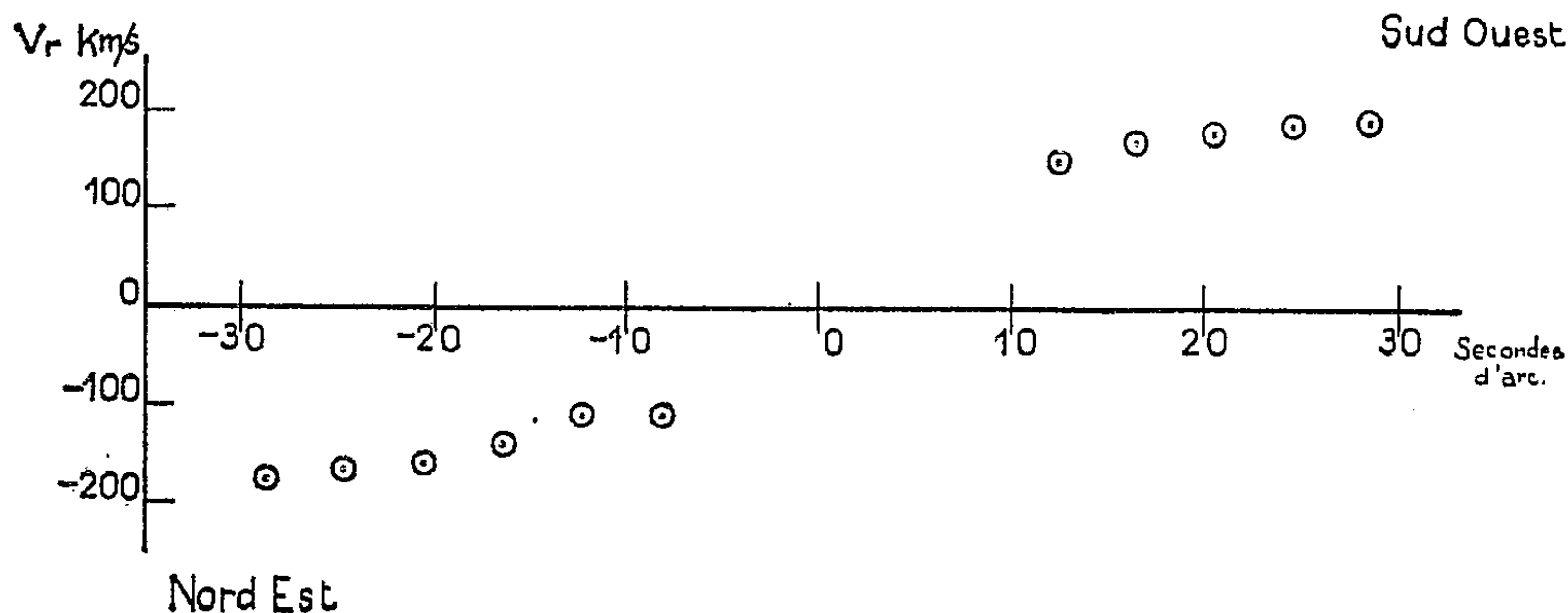
La galaxie NGC 1068 est la plus brillante de celles qui figurent sur la liste de Seyfert (1). Les raies émises dans le noyau ont une largeur qui jusqu'à présent reste inexpliquée. De part et d'autre de la partie centrale, les raies se prolongent fines et inclinées. La mesure de cette inclinaison permet de déterminer approximativement la masse de la région étudiée.

En septembre 1962 nous avons obtenu à l'aide du spectrographe NEOM (2) fonctionnant sur le télescope de 193 cm un spectre de cette nébuleuse sur film II*a*O. L'angle de position de la fente était de 75°. La pose effective n'a été que de 3 h 45 mn en raison du mauvais temps. Les raies 4 959 et 5 007 de [O III] sont de ce fait trop faibles pour être mesurées. Notons toutefois que l'intensité de ces raies est répartie de façon très asymétrique. Si le prolongement Nord-Est se dessine assez nettement, le côté Sud-Ouest est par contre invisible, ce qui rend impossible toute mesure d'ensemble.

Cette asymétrie est certainement réelle puisque dans les mêmes conditions on ne l'observe pas pour d'autres galaxies. Nous avons étudié la raie H_β plus intense. Le tableau ci-dessous donne la vitesse de rotation non corrigée V_r en fonction de la distance au centre r exprimée en secondes d'arc.

V_r.	r''.	V_r.	r''.
+ 183	+ 28,7	— 113	— 12,3
+ 188	+ 24,6	— 144	— 16,4
+ 180	+ 20,5	— 161	— 20,5
+ 170	+ 16,4	— 167	— 24,6
+ 150	+ 12,3	— 177	— 28,7
— 116	— 8,2		

Traduisons ces résultats par un graphique :



On remarque que les deux tronçons de la courbe, de part et d'autre de la partie centrale, ne sont pas dans le prolongement l'un de l'autre. Cette « cassure » se voit nettement quand on observe le cliché avec une loupe. Nous avons pensé qu'il était intéressant de signaler ce phénomène car il s'est déjà produit pour une autre galaxie : NGC 4736 ([2]).

La méthode classique de détermination de la masse déjà citée ([2]) $\mathfrak{M} = 2,61 \cdot 10^{10}\, \mathfrak{M}_{\odot}$ pour la région centrale de rayon 28″ soit environ 2 035 pc.

L'accord avec la valeur donnée par E. M. et G. R. Burbidje et K. H. Prendergast est excellent. Notons que ces auteurs ont effectué leurs mesures sur les raies H_α et [N II] ([3]).

(*) Séance du 7 janvier 1963.
([1]) *Ap. J.*, 98, 1943, p. 28.
([2]) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2714.
([3]) *Ap. J.*, 130, 1959, p. 32.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Contribution d'un bipion et d'un tripion au potentiel nucléaire en théorie non locale.* Note (*) de M. **Michel de Celles**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a calculé, en théorie non locale de Heitler-Arnous, la contribution de mésons vectoriels aux forces nucléaires. Ajoutée à celle du pion, elle donne un potentiel susceptible d'applications au deutéron et à la diffusion N-N.

Nous avons étendu au potentiel nucléaire à un méson vectoriel ω ($T = 0$, $\mu_\omega \simeq 5{,}6\,\mu_\pi$) et un méson ρ ($T = 1$, $\mu_\rho \simeq 5{,}4\,\mu_\pi$), le calcul fait par Y. Héno [1] pour le potentiel à un pion en théorie non locale avec le facteur de forme proposé par Arnous et Heitler [2]. L'hamiltonien choisi pour l'interaction est

$$\mathcal{H}(x) = f\int \bar{\psi}(x')\,\gamma^\nu\,\psi(x'')\,U_\nu(x''')\,F(x-x',\,x-x'',\,x-x''')\,d^4x'\,d^4x''\,d^4x'''$$
$$+\frac{g}{\mu}\int \bar{\psi}(x')\,\sigma^{\nu\tau}\,\psi(x'')\left(\frac{\partial U_\nu}{\partial x'''^\tau}-\frac{\partial U_\tau}{\partial x'''^\nu}\right)F(x-x',\,x-x'',\,x-x''')\,d^4x'\,d^4x''\,d^4x'''.$$

Si on laisse de côté les termes spin-orbite au carré et des termes plus compliqués en g^2 pour ne retenir que les termes en f^2 et fg, on trouve à l'approximation adiabatique

$$V = V_C(r) + V_{SS}(r)\,\vec{\sigma}_1.\vec{\sigma}_2 + V_T(r)\,S_{12} + V_{SO}(r)\,\vec{L}.\vec{S}.$$

On note

$$\frac{f_\alpha}{\sqrt{4\pi}} = F_\alpha, \qquad \frac{g_\alpha}{\sqrt{4\pi}} = G_\alpha \qquad (\alpha = \omega \text{ ou } \rho),$$

$$A_\alpha(F_\alpha, G_\alpha) = F_\alpha^2 + \frac{8m}{\mu}F_\alpha G_\alpha;$$

$$V_C(r) = \left[\left(\left(\frac{rm}{\mu}\right)^2 F_\omega^2 + A_\omega\right) + \vec{\tau}_1.\vec{\tau}_2\left(\left(\frac{2m}{\mu}\right)^2 F_\rho^2 + A_\rho\right)\right]V_1(r).$$

$$V_{SS}(r) = \frac{2}{3}\left[A_\omega + \vec{\tau}_1.\vec{\tau}_2\,A_\rho\right]V_1(r),$$

$$V_T(r) = \frac{1}{3}\left[A_\omega + \vec{\tau}_1.\vec{\tau}_2\,A_\rho\right]V_2(r),$$

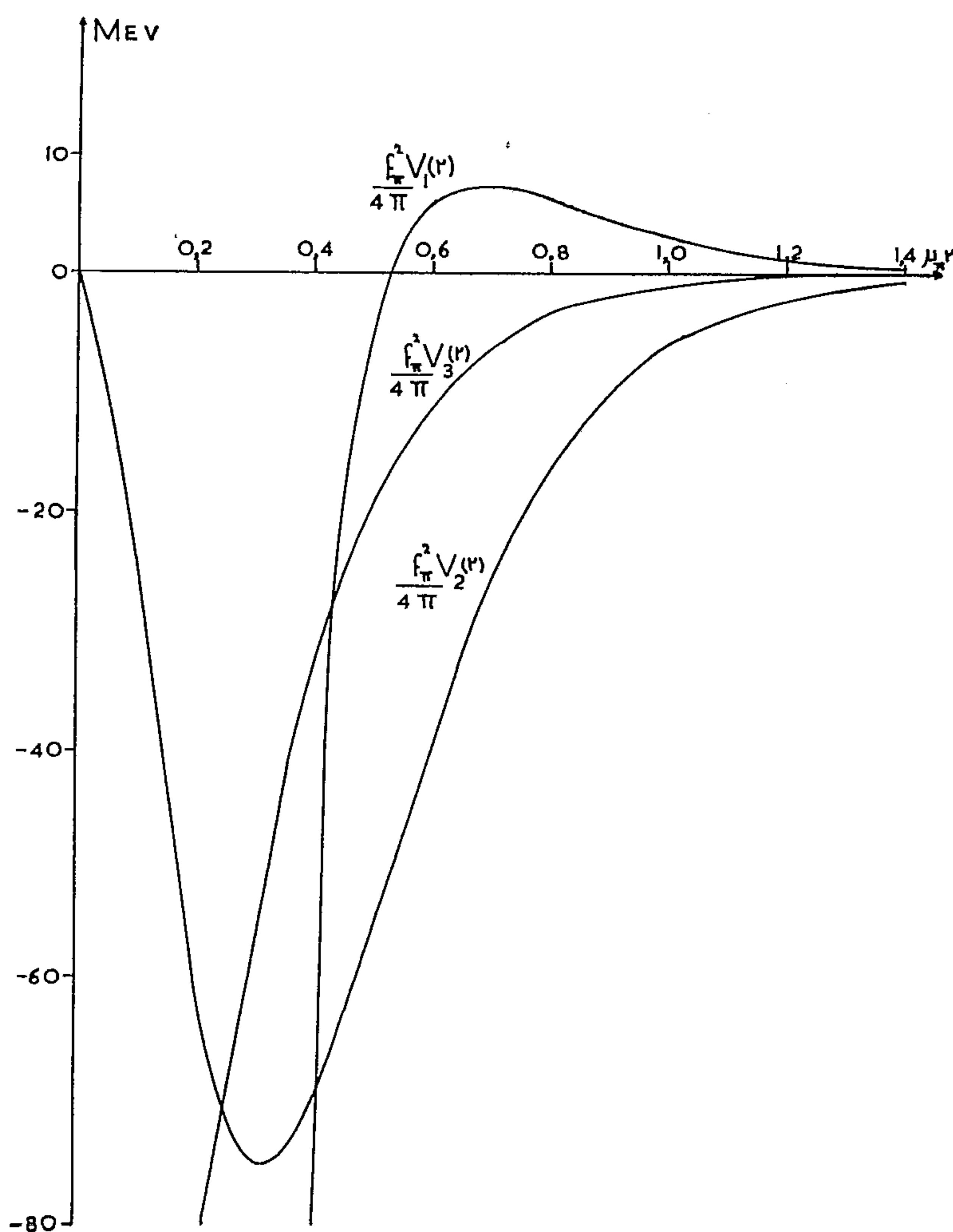
$$V_{SO}(r) = 4\left[A_\omega + \vec{\tau}_1.\vec{\tau}_2\,A_\rho\right]V_3(r),$$

$$V_1(r) = \Delta U(r), \qquad V_2(r) = -\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)U(r),$$

$$V_3(r) = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}U(r), \qquad U(r) = \frac{1}{2\pi^2}\,\frac{\mu_\pi^2}{(2m)^2}\int\frac{e^{i\vec{k}.\vec{r}}}{\vec{K}^2+\mu^2}\,\rho^2(Q)\,d\vec{K},$$

$$\rho(Q) = \frac{\Lambda^2 m^2}{\Lambda^2 m^2 + Q}; \qquad \Lambda = \text{cut-off} = m; \qquad Q = m^2\vec{K}^2 + \frac{\vec{K}^4}{4}.$$

On peut montrer qu'il est possible de réaliser simultanément : *a.* un potentiel central à cœur dur et suffisamment profond dans les états triplets, L pair, pour expliquer l'état lié du deutéron; *b.* un potentiel tenseur semblable à celui de Gartenhaus ([3]) dans les mêmes états, nécessaire pour assurer un moment quadrupolaire positif au deutéron ([4]); *c.* une force spin-orbite alors nulle, pour ne pas changer de façon indésirable le moment



magnétique du deutéron, mais fortement attractive dans les états triplets, L impair ([5]). On peut, de plus, faire un choix tel que le potentiel central des états singulets, L impair, ne présente pas de puits formé par un cœur dur renversé et pouvant donner lieu à un état lié non physique $^1P_1$ ([5]). Pour cela, il suffit de prendre

$$g_\omega^2 \simeq g_\rho^2 \simeq 0, \qquad g_\omega < 0, \qquad g_\rho > 0.$$

Par exemple, si $g = 0$ et $g_\omega/f_\omega = -0,1$, l'ensemble des conditions précédentes détermine le rapport f_ρ/f_ω. Il reste un facteur commun aux deux

qui, à partir d'une valeur minimale peut varier sans limite et permet d'approfondir la cuvette centrale (S = 1, L pair) et de rendre le potentiel spin-orbite (S = 1, L impair) plus attractif. Cette discussion suppose que la contribution du pion est calculée en théorie non locale (1) avec $f_\pi^2/4\pi = 15$, f_π étant la constante de couplage pseudo-scalaire.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) Y. HÉNO, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2827.
(2) E. ARNOUS et W. HEITLER, *Nuovo Cimento*, 11, 1959, p. 443.
(3) S. GARTENHAUS, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 900.
(4) L. HULTHÉN, *Hand. der Phys.*, 39, 1957, p. 1.
(5) P. S. SIGNELL et R. S. MARSHAK, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1230.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul de potentiels intervenant dans les problèmes de chocs.* Note (*) de M. **Oleg Bely**, présentée par M. André Danjon.

On utilise les méthodes de Racah pour calculer les potentiels de couplage dans diverses transitions générales.

Dans les problèmes de chocs entre électrons et atomes ou ions complexes interviennent les potentiels suivants :

$$V_{\Gamma\Gamma'}(r_{N+1}) = \int \Psi^{*}_{\Gamma'}(r^{(N+1)}) \left(\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{r_{N+1,i}} \right) \Psi_{\Gamma'}(r^{(N+1)})\, dr^{(N+1)}$$

où

$$\Gamma \equiv \left(\tau SL \frac{1}{2} l_1 S^T L^T M_S^T M_L^T \right), \qquad \Gamma' \neq \Gamma,$$

τ représente la configuration de l'atome et ses couplages intermédiaires. Ce potentiel peut encore se mettre sous la forme

$$V_{\Gamma\Gamma'}(r_{N+1}) = \sum_{\lambda} (-)^{l_1'+L-L^T} \delta(L^T, L^{T'})\, \delta(M_L^T, M_L^{T'})\, \delta(S^T, S^{T'})\, \delta(M_S^T, M_S^{T'})\, \delta(S, S')$$
$$\times W(l_1 L l_1' L'; L^T \lambda) \langle l_1 \| C^{(\lambda)} \| l_1' \rangle \langle\langle \tau S M_S L \| U^{(\lambda)} \| \tau' S M_S L' \rangle\rangle,$$

où $\langle \ \rangle$ représente un produit scalaire sur les variables angulaires de l'electron incident et $\langle\langle \ \rangle\rangle$ un produit scalaire sur toutes les variables de l'atome. Avec

$$U_{\mu}^{\lambda} = \sum_{i=1}^{N} \gamma_{\lambda}(r_{N+1}, r_i)\, C_{\mu}^{\lambda}(\hat{i}) = \sum_{i=1}^{N} U_{\mu}^{\lambda}(\hat{i}, i, r_{N+1}),$$
$$\gamma_{\lambda}(r_1, r_2) = \frac{r_<^{\lambda}}{r_>^{\lambda+1}}, \qquad \text{où} \quad \begin{pmatrix} r_< \\ r_> \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \inf \\ \sup \end{pmatrix} (r_1, r_2).$$

Nous allons évaluer $\langle\langle \tau S M_S L \| U^{\lambda} \| \tau' S M_S L' \rangle\rangle$ dans le cas de la transition $l^n(\alpha SL) \to l^n(\alpha' S' L')$ (transition 1). Le calcul dans les autres cas est presque identique. D'après (2), on a

$$\langle\langle \alpha S M_S L \| U^{\lambda} \| \alpha' S M_S L' \rangle\rangle = \frac{(-)^{L+M}}{V(LL'\lambda;\, -M_L M_{L'} O)} \langle\langle l^n \alpha S L M_S M_L | U_0^{\lambda} | l^n \alpha' S L' M_S M_L' \rangle\rangle.$$

Or

$$\langle\langle l^n \alpha S L M_S M_L | U_0^{\lambda} | l^n \alpha' S L' M_S M_L' \rangle\rangle$$
$$= n \sum_{\alpha_1 S_1 L_1} (l^n \alpha S L \{ | l^{n-1}(\alpha_1 S_1 L_1)\, l S L)\, (l^{n-1}(\alpha_1 S_1 L_1)\, l S L' | \} l^n \alpha' S L')$$
$$\times \langle\langle S_1 L_1 l_n S L M_S M_L | U_0^{\lambda}(\hat{n}, n, r_{N+1}) | S_1 L_1 l_n S L' M_S M_L' \rangle\rangle$$

suivant (3). D'après (2), ceci devient

$$n\sum_{\alpha_1 S_1 L_1}(l^n\alpha SL\{|l^{n-1}(\alpha_1 S_1 L_1)lSL)(l^{n-1}(\alpha_1 S_1 L_1)lSL'|\}l^n\alpha' SL')[(2L+1)(2L'+1)]^{\frac{1}{2}}$$
$$\times(-)^{L_1+\lambda-l-L'}W(lLlL';L_1\lambda)\langle\langle l|U_0^\lambda(\hat{n},n,r_{N+1})|l\rangle\rangle.$$

En se servant de

$$\langle\langle l|U_0^\lambda(\hat{n},n,r_{N+1})|l'\rangle\rangle=(-)^l\begin{pmatrix} l & \lambda & l' \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}[(2l+1)(2l'+1)]^{\frac{1}{2}}Y_\lambda(r_{N+1})$$

où

$$Y_\lambda(r_{N+1})=\int_0^\infty P_{nl}(r_1)\gamma_\lambda(r_1,r_{N+1})P_{n'l'}(r_1)\,dr_1,$$

on obtient pour $V_{\Gamma\Gamma'}(r_{N+1})$ l'expression suivante :

$$V_{\Gamma\Gamma'}(r_{N+1})=\sum_{\alpha_1 S_1 L_1 \lambda}(-)^{L_1+\lambda-L^T+L+L'}\delta(L^T,L^{T'})\delta(S^T,S^{T'})\delta(M_S^T,M_S^{T'})\delta(M_L^T,M_L^{T'})\delta(S,S')$$
$$\times\begin{pmatrix} l_1 & l'_1 & \lambda \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}[(2l_1+1)(2l'_1+1)]^{\frac{1}{2}}$$
$$\times\begin{pmatrix} l & l & \lambda \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}[(2L+1)2L'+1)]^{\frac{1}{2}}(2l+1)W(lLlL'L_1\lambda)W(l_1Ll'_1L';L^T\lambda)$$
$$\times n(l^n\alpha SL\{|l^{n-1}(\alpha_1 S_1 L_1)lSL)(l^{n-1}(\alpha_1 S_1 L_1)lSL'|\}l^n\alpha' SL')Y_\lambda(r_{N+1}).$$

Pour les autres transitions cela donne
Transition 2 :

$$(\alpha S_1 L_1)\neq(\alpha' S'_1 L'_1)$$

$$\{l_2^m(\tau_1 S_3 L_3)l^n(\alpha S_1 L_1)\}\{LS\}\rightarrow\{l_2^m(\tau_1 S_3 L_3)l^n(\alpha' S'_1 L'_1)\}\{L'S'\};$$

$$V_{\Gamma\Gamma'}(r_{N+1})=\sum_{\lambda\,\alpha_1 S_2 L_2}(-)^{L_1+L_2+L-L^T}\delta(L^T,L^{T'})\delta(S^T,S^{T'})\delta(M_S^T,M_S^{T'})\delta(M_L^T,M_L^{T'})\delta(S,S')\delta(S_1,S'_1)$$
$$\times\begin{pmatrix} l & l & \lambda \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_1 & l'_1 & \lambda \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}[(2l_1+1)(2l'_1+1)(2L_1+1)$$
$$\times(2L'_1+1)(2L+1)(2L'+1)]^{\frac{1}{2}}$$
$$\times(2l+1)nW(lL_1lL'_1;L_2\lambda)W(l_1Ll'_1L';L^T\lambda)W(L_3L'L_1\lambda;L',L)$$
$$\times(l^n\alpha S_1L_1\{|l^{n-1}(\alpha_1 S_2 L_2)lS_1L_1)(l^{n-1}(\alpha_1 S_2 L_2)lS_1L'_1|\}l^n\alpha' S_1 L'_1)Y_\lambda(r_{N+1}).$$

Transition 3 :

$$\{l^{n-p}(\tau_1 S_1 L_1)l^p(\tau_2 S_2 L_2)\}\{LS\}\rightarrow\{l^{n-p-1}(\tau'_1 S'_1 L'_1)l^{p+1}(\tau'_2 S'_2 L'_2)\}\{L'S'\};$$

$$V_{\Gamma\Gamma'}(r_{N+1})=\sum_\lambda(-)^{L-L^T+l}\delta(L^T,L^{T'})\delta(S^T,S^{T'})$$
$$\times\delta(M_L^T,M_L^{T'})\delta(M_S^T,M_S^{T'})\delta(S,S')[(n-p)(p+1)]^{\frac{1}{2}}$$
$$\times(l^{n-p}(\tau_1 S_1 L_1)\{|l^{n-p-1}(\tau'_1 S'_1 L'_1)l'S_1L_1)$$
$$\times(l,l^p(\tau_2 S_2 L_2),S'_2L'_2|\}l^{p+1}(\tau'_2 S'_2 L'_2))\begin{pmatrix} l_1 & \lambda & l'_1 \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l & \lambda & l' \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}$$
$$\times W\left(S'_1\tfrac{1}{2}SS_2;S_1S'_2\right)W(l_1Ll'_1L'L^T\lambda)X(L'_1L_1l';L'L\lambda;L'_2L_2l)$$
$$\times[(2S_1+1)(2S'_2+1)(2l+1)(2l'+1)(2L'_2+1)$$
$$\times(2L_1+1)(2L+1)(2L'+1)(2l_1+1)(2l'_1+1)]^{\frac{1}{2}}Y_\lambda(r_{N+1}).$$

Transition 4 :

$$\{ l_2^m (\tau_3 S_3 L_3)\, l^n (\tau_1 S_1 L_1) \} \{ LS \} \to \{ l_2^m (\tau_3 S_3 L_3)\, (l^{n-1} (\tau_4 S_4 L_4)\, l') (S'_1 L'_1) \} \{ L'S' \};$$

$$\begin{aligned} V_{\Gamma\Gamma'}(r_{N+1}) = \sum_\lambda (-)^{L'+L_1-L^T+L_1} & \\ & \times [n(2L+1)(2L'+1) \\ & \quad \times (2L_1+1)(2L'_1+1)(2l+1)(2l'+1)(2l_1+1)(2l'_1+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l' & l'_1 & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & \times \begin{pmatrix} l & \lambda & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} W(lL_1 l' L'_1 ; L_4 \lambda)\, W(L_3 L' L_1 \lambda ; L'_1 L)\, W(l_1 L l'_1 L' ; L^T \lambda) \\ & \times (l^n (\tau_1 S_1 L_1) \{ | l^{n-1} (\tau_4 S_4 L_4)\, l S_1 L_1)\, Y_\lambda (r_{N+1}) \\ & \times \partial(L^T, L^{T'})\, \partial(S^T, S^{T'})\, \partial(M_S^T, M_S^{T'})\, \partial(S, S')\, \partial(M_L^T, M_L^{T'}). \end{aligned}$$

Utilisant les propriétés des coefficients 3J, 6J et 9J on voit apparaître les règles de sélections suivantes :

$$l + l' + \lambda = \text{nombre pair}, \qquad l_1 + l'_1 + \lambda = \text{nombre pair},$$
$$|l - l'| \leqq \lambda \leqq l + l', \qquad |l_1 - l'_1| \leqq \lambda \leqq l_1 + l'_1.$$

Dans le cas où $L + L' + \lambda$ est pair, on peut faire apparaître les f_λ tabulés dans (1).

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) I. C. PERCIVAL et M. J. SEATON, *Proc. Phil. Soc. Cambridge*, 53, 1957, p. 654.

(2) RACAH, *Phys. Rev.*, 62, 1942, p. 438.

(3) RACAH, *Phys. Rev.*, 63, 1943, p. 367.

(Observatoire de Meudon.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Nouvelle méthode de calcul des facteurs d'amortissement par collisions électroniques.* Note (*) de Mlle **Sylvie Brechot** et M. **Henri Van Regemorter**, présentée par M. André Danjon.

La théorie de Baranger est modifiée grâce aux techniques semi-classiques de calcul de sections de chocs dues à Seaton et Burgess. La méthode est appliquée au calcul des largeurs des raies D_1 et D_2 du sodium et H et K du calcium ionisé.

Dans une série d'articles récents, Baranger ([2]) a mis au point une théorie quantique de l'élargissement des raies spectrales dû aux collisions avec les électrons, pour lesquels la théorie dite des « impacts » est valable : la durée de chaque collision est petite par rapport à la durée séparant deux chocs.

La demi-largeur d'une raie correspondant à une transition $i \to f$ est donnée par la formule (77) de Baranger :

$$(1)\quad \gamma = N_e \int v f(v)\, dv \left[\sum_{j \neq i}' Q(i \to j) + \sum_{j \neq f}' Q(f \to j) + \int \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, |f_i(\theta\varphi) - f_f(\theta\varphi)|^2 \right],$$

où les Q sont les sections de collisions inélastiques pour toutes les transitions de l'atome issues du niveau initial i et du niveau final f, les $f(\theta\varphi)$ sont les amplitudes de diffusion élastique. N_e est la densité électronique, $f(v)$ la distribution des vitesses des électrons.

La contribution des termes inélastiques est beaucoup plus grande que celle des termes élastiques, ce qui condamne toute théorie adiabatique de l'élargissement par les électrons. Les calculs quantiques des sections de chocs étant longs et difficiles et les calculs des amplitudes de diffusion élastique encore plus complexes, Baranger, Griem, Kolb et Oertel ([4]) s'inspirant des idées de Alder, Bohr et al. ([1]), ont mis au point une théorie semi-classique où l'électron perturbateur est supposé avoir une trajectoire classique. Baranger justifie l'hypothèse du chemin classique et ceci est confirmé par les excellents résultats que donnent les calculs semi-classiques de sections de chocs ([6]).

Seaton ([6]) pour les atomes neutres et Burgess ([3]) pour les ions positifs s'inspirant eux aussi du travail de Alder et al. ([1]) ont mis au point par ailleurs des techniques de calculs des sections inélastiques par une méthode semi-classique pour les transitions dipolaires permises. Dans ces travaux la section de choc a pour expression

$$(2)\qquad Q(i \to j) = \int_{R_0}^{\infty} P_{i \to j}(R_i)\, 2\pi R_i \, dR_i,$$

R_i est ici le paramètre d'impact et $P_{i \to j}$ la probabilité de transition, qui pour des distances R_i grandes par rapport au rayon atomique est directement proportionnelle à la force d'oscillateur f_{ij}.

On peut montrer que, lorsque le couplage avec les autres états du système (atome + électron) est faible, le paramètre R_0 est sensiblement égal à $r_<$ le plus petit des rayons moyens $\bar{r}_i$ ou $\bar{r}_j$. Dans tous les cas, le choix de R_0 est tel qu'on retrouve les résultats des approximations de Born et de Bethe aux grandes énergies où ces approximations comme on sait sont valables.

Dans le calcul de la demi-largeur, Baranger et al. [4] utilisent une théorie semi-classique analogue, mais ne calculent pas séparément chaque section $Q(i \to j)$. Ils sont ainsi amenés à définir dans la formule (1) un paramètre de coupure R_{lim} commun, qu'ils déterminent de manière à retrouver la largeur adiabatique classique de Lindholm aux faibles énergies. Ici nous paraît être le point faible de ce travail où cependant les calculs relatifs à l'hélium sont en excellent accord avec les mesures.

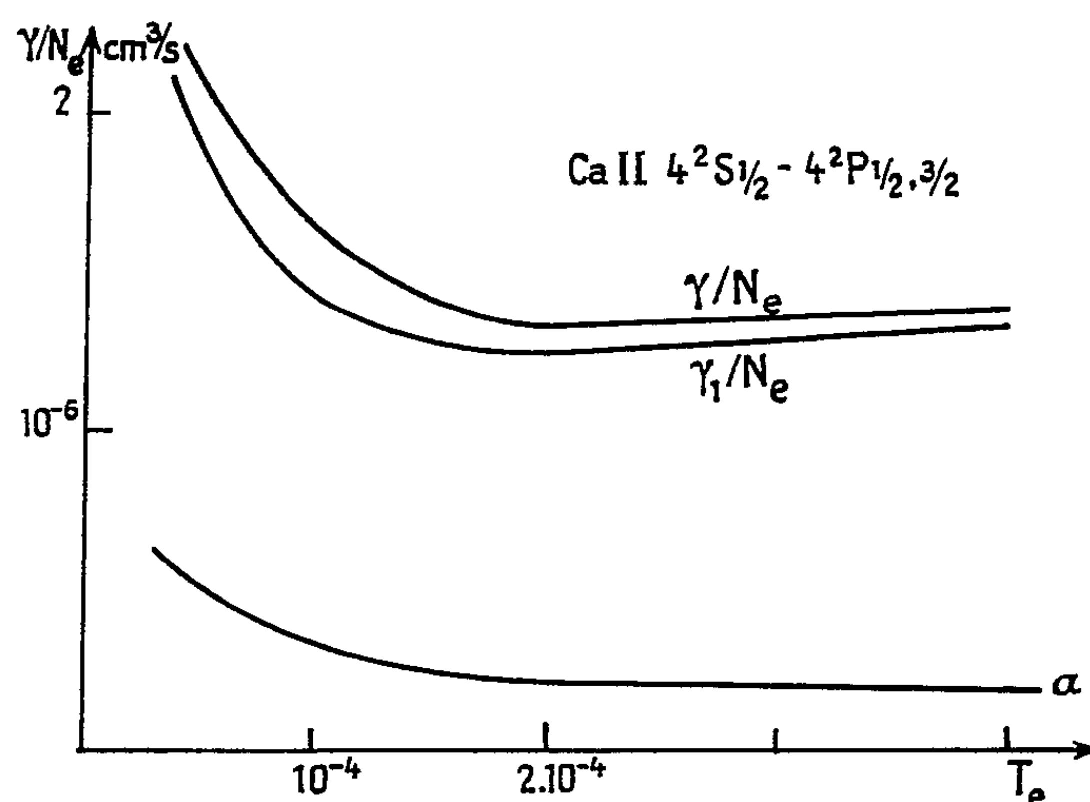


Fig. 1.

Nous avons appliqué les méthodes de Seaton et Burgess et la formule (1). Pour la transition $1^1S - 3^1P$ de l'hélium, négligeant comme Baranger et al. [4] les termes élastiques, nous avons trouvé des résultats peu différents (sauf aux faibles énergies) de ceux qu'ils ont obtenus.

Faute de pouvoir calculer les amplitudes $f(\theta\varphi)$ on peut signaler que si le niveau i est le niveau supérieur on a souvent $f_i(\theta\varphi) \gg f_f(\theta\varphi)$. Dans ce cas le dernier terme de la formule (1) se réduit à la section de diffusion élastique Q_{ii} par le niveau i.

La méthode a été apliquée au calcul des demi-largeurs des raies D_1 et D_2 du sodium et aux raies H et K du calcium ionisé.

Pour ces transitions nous avons pu utiliser les calculs quantiques de Van Regemorter [7] pour Ca^+ et de Salmona [5] pour Na et nous avons donc la possibilité de tenir compte de la contribution surestimée Q_{ii} des termes de diffusion élastique. De plus nous pouvons tenir compte des sections quadrupolaires $Q(3P_{1/2} \to 3P_{3/2})$ qui interviennent dans (1).

Les résultats de γ/N_e sont donnés dans les figures 1 et 2. Les courbes γ_1/N_e représentent les contributions à γ/N_e des termes inélastiques dipolaires. La différence entre les courbes γ/N_e et γ_1/N donne une estimation surestimée des termes élastiques et des termes quadrupolaires. Cette différence est petite, et ceci est heureux, car s'il est relativement facile de calculer γ_1 par la présente théorie, grâce aux travaux de Burgess ([3]), Seaton ([6]) ou Van Regemorter ([8]), les calculs de sections élastiques ou de sections d'excitation de transitions quadrupolaires sont particulièrement difficiles, les chocs rapprochés devenant prédominants pour lesquels toutes les théories simples (trajectoire classique, approximation de Born) cessent d'être valables.

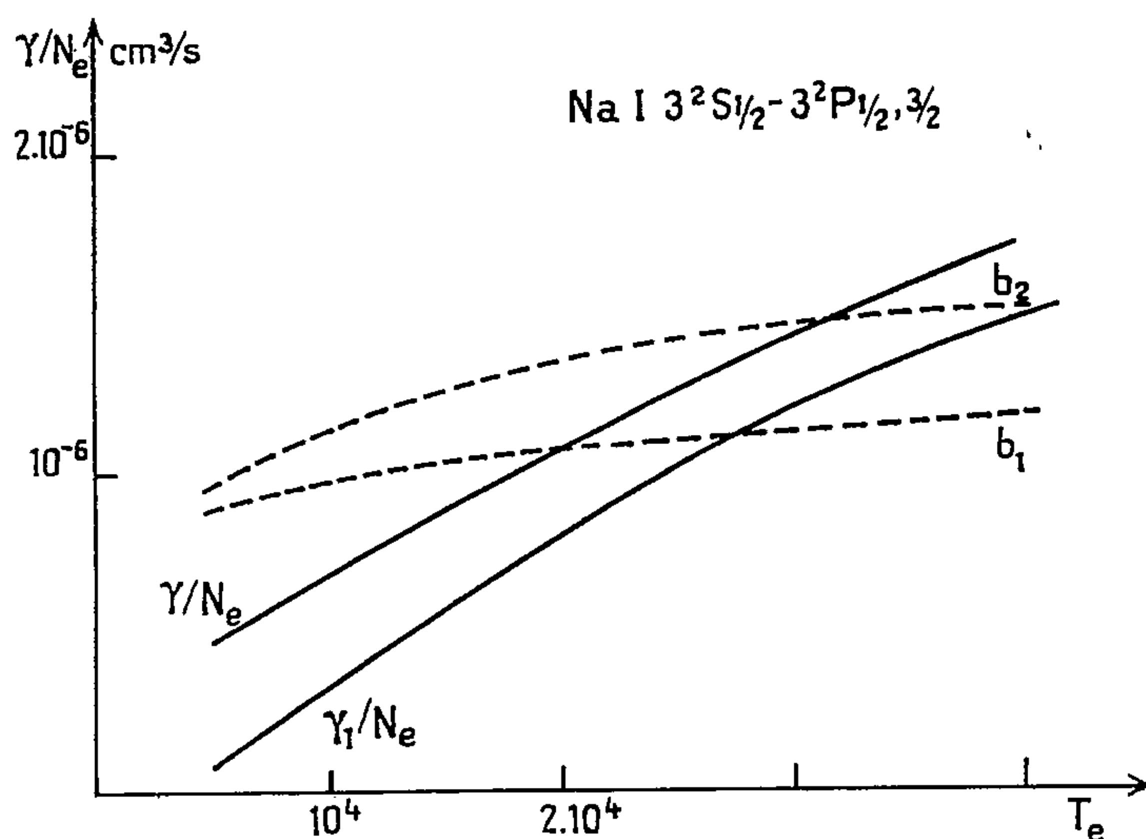


Fig. 2.

Pour Ca^+ les résultats sont comparés à ceux de Rudkjøbing ([9]) qui n'a tenu compte d'une manière approchée que des seuls termes élastiques (courbe *a*). Pour Na les résultats sont comparés à ceux que donne la théorie de Lindholm (courbe *b*).

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) ALDER, BOHR, HUUS, MOTTESON et WINTHER, *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 432.
(2) BARANGER, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 481; 112, 1958, p. 855.
(3) BURGESS, Communication personnelle.
(4) GRIEM, BARANGER, KOLB et OERTEL, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 177.
(5) SALMONA, Communication personnelle.
(6) SEATON, *Proc. Phys. Soc.*, 79, 1962, p. 1105.
(7) VAN REGEMORTER, *M.N.R.A.S.*, 121, 1960, p. 213.
(8) VAN REGEMORTER, *Ap. J.*, *Nov.*, 1962 (sous presse).
(9) RUDJKØBING, *Ann. Astr.*, 12, 1949, p. 229.

(*Observatoire de Meudon.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Diffusion $\pi^+ P$ à la résonance 3/2 dans le modèle isobarique.* Note (*) de Mlle **Gisèle Bordes**, présentée par M. Francis Perrin.

On détermine les paramètres d'un modèle isobarique avec une largeur de raie variable qui rend compte de la diffusion élastique.

Dans le but de rendre compte des diffusions inélastiques dans lesquelles est produite la résonance π P (3/2, 3/2) il est utile de posséder un modèle théorique qui rende compte avec précision de l'expérience.

Une formule du type Breit-Wigner pour la section efficace a été proposée par Gell Mann et Watson.

En vue d'obtenir une formule dont les paramètres puissent être reliés à des grandeurs caractéristiques des particules composites relativistes, nous avons cherché à déduire la section efficace à partir du modèle suivant.

On se donne un champ φ_μ de masse m de spin 3/2 obéissant aux équations de Rarita Schwinger tel que

$$\gamma_\mu \varphi_\mu = 0, \qquad P_\mu \varphi_\mu = 0.$$

Son propagateur nu est alors :

$$P_{\mu\nu} = \frac{m - ik\gamma}{k^2 + m^2 - i\varepsilon}\left[\delta_{\mu\nu} - \frac{1}{3}\gamma_\mu\gamma_\nu + \frac{i}{3m}(\gamma_\mu k_\nu - \gamma_\nu k_\mu) + \frac{2}{3m^2}k_\mu k_\nu\right]$$
$$+ \frac{k^2 + m^2}{k^2 + m^2 - i\varepsilon}\,\frac{2}{3m^2}[i(\gamma_\mu k_\nu - \gamma_\nu k_\mu) - (m - ik\gamma)\gamma_\mu\gamma_\nu],$$

$$P_{\mu\nu} = d_{\mu\nu}\Delta_F + P^{(2)}_{\mu\nu}.$$

On se donne par ailleurs le lagrangien d'interaction :

$$L = -\frac{g}{M}\varphi_{\mu P^*}\overline{\psi}_{(P)}\partial_\mu \Phi^*_\pi + hc,$$

où g est la constante de couplage et M la masse du proton.

Lorsque le champ φ_μ de J = 3/2 est libre ce couplage est le seul effectif. les autres couplages possibles s'éliminant par transformation canonique. Pareillement au voisinage du pôle de $P_{\mu\nu}$ ces autres couplages ne contribuent pas à l'élément de matrice, $d_{\mu\nu}$ étant le projecteur de spin 3/2. Le second terme $P^2_{\mu\nu}$ de $P_{\mu\nu}$ est négligeable au voisinage de la résonance.

On peut alors calculer le propagateur habillé de la particule 3/2 en sommant les graphes de polarisation du vide.

La polarisation du vide a en général la forme

$$\Sigma_{\mu\nu} = \Sigma_1\,\delta_{\mu\nu} + \Sigma_2 k_\mu k_\nu + \Sigma_3 k_\mu\gamma_\nu + \Sigma_4 k_\nu\gamma_\mu + \Sigma_5\gamma_\mu\gamma_\nu.$$

Seuls les termes en $\delta_{\mu\nu}$ contribuent alors à l'état J = 3/2, les autres, contractés aux $d_{\mu\nu}$, donnant o au voisinage du pôle.

Pour conserver le pôle à $k^2 = -m^2$ et le résidu g^2 de l'élément de matrice on doit renormaliser $\Sigma_{\mu\nu}$.

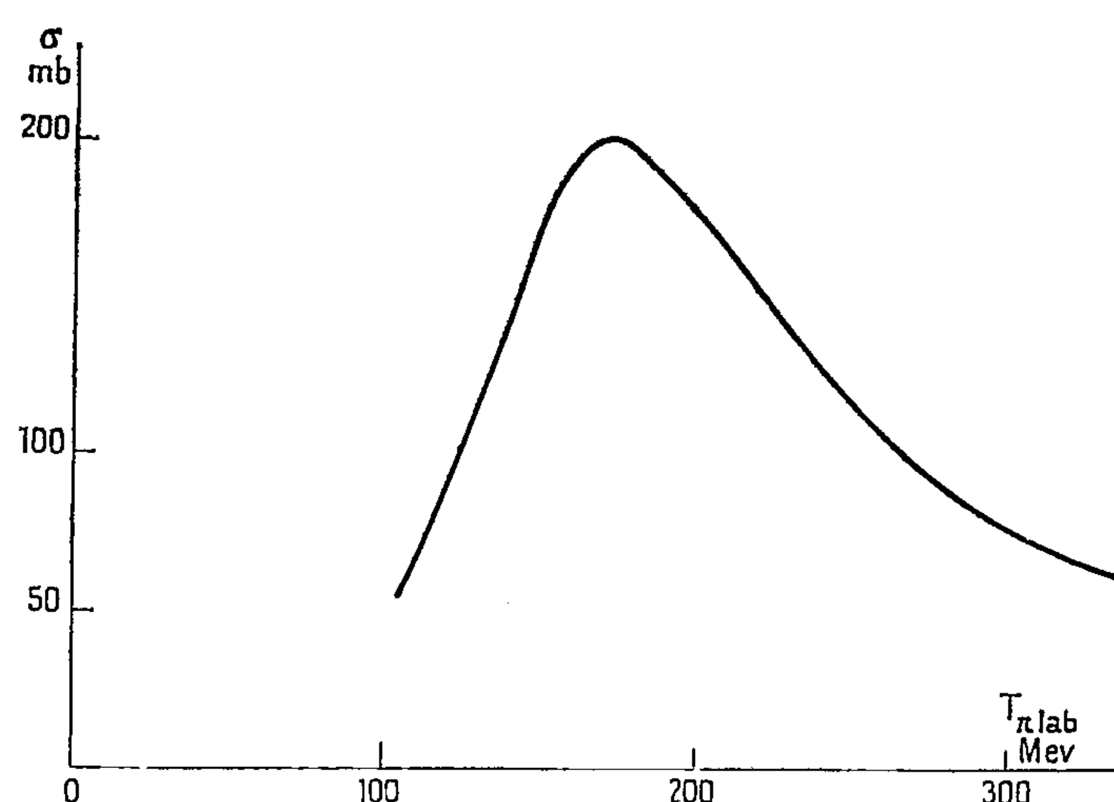
On a

$$\Sigma_1 = \Sigma_1(-m) + (ik\gamma + m)\Sigma'_1 + (ik\gamma + m)^2 \Sigma_1^{\text{renormalisé}} + \ldots,$$

les contretermes éliminent Σ_1 et Σ'_1 et il reste pour Re Σ

$$\text{Re}\,\Sigma = (ik + m)^2 \Sigma_1^{\text{ren}}$$

qui est une quantité négligeable au voisinage du pôle.



Cependant $\text{Im}\,\Sigma_{\mu\nu}$ n'a pas été renormalisé et conserve une valeur finie qui donne un temps de vie à la particule P*. Au plus bas ordre de la théorie de perturbation :

$$\begin{aligned}\text{Im}\,\Sigma_{\mu\nu} &= \frac{g^2}{4\pi M^2}\,\frac{1}{6}\,\frac{|\vec{q}|^3}{\sqrt{-k^2}}\left[ik\gamma\left(1 - \frac{q_0}{\sqrt{-k^2}}\right) - M\right]\delta_{\mu\nu} \\ &= \delta_{\mu\nu}(\varepsilon_1(k^2) + ik\gamma\varepsilon_2(k^2)),\end{aligned}$$

où q est l'impulsion-énergie du π sortant et k le quadrivecteur impulsion-énergie totale dans le système du centre de masse :

$$q_0 = \frac{-k^2 + M^2 - \mu^2}{2\sqrt{-k^2}}.$$

Jusqu'au seuil de production de 2π seul l'état intermédiaire $P\pi$ intervient et l'on peut améliorer l'approximation en introduisant dans le calcul de $\text{Im}\,\Sigma_{\mu\nu}$ le facteur de forme $F(k^2)$ du vertex $P^*P\pi$ inconnu mais qui, renormalisé, est égal à 1 pour $k^2 + m^2 = 0$ et qui élevé au carré multiplie $\text{Im}\,\Sigma_{\mu\nu}$.

Le propagateur est alors

$$\Delta'_{\mu\nu} = d_{\mu\nu}\,\frac{1}{m + ik\gamma + i(\varepsilon_1 + ik\gamma\varepsilon_2)F^2}.$$

Le théorème optique relie σ_{tot} à l'amplitude de diffusion vers l'avant $f(o)$ par

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{|\vec{q}|} \operatorname{Im} f(o),$$

on a

$$\operatorname{Im} f(o) = \frac{g^2 F^2}{M^2} \frac{M}{4\pi k_0} \frac{2}{3} \left[-\mu^2 + \frac{W^2 q_0^2}{m^2} \right] \left\{ \left(M\varepsilon_2 + \frac{WE}{M}\varepsilon_1 \right)(W^2 - m^2) + \left(m + \frac{WE}{M} \right) \Gamma \right\} \frac{1}{(W^2 - m^2)^2 + \Gamma^2},$$

avec

$$\Gamma = \frac{G^2}{M^2} \frac{|\vec{q}|^3}{3W} (mM + WE) F^2, \qquad G^2 = \frac{g^2}{4\pi}.$$

La section efficace peut alors s'écrire

$$\sigma_{tot} = \frac{8\pi}{3|\vec{q}|} F^2 \frac{G^2}{M^2} \left[\frac{W^2 q_0^2}{m^2} - \mu^2 \right] \left\{ \left(M\varepsilon_2 + \frac{WE}{M}\varepsilon_1 \right)(W^2 - m^2) + \left(m + \frac{WE}{M} \right) \Gamma \right\} \frac{1}{(W^2 - m^2)^2 + \Gamma^2},$$

$$\sigma = \left(\frac{W^2 E_\pi^2}{m^2} - \mu^2 \right) \frac{\Gamma^2}{(W^2 - m^2)^2 + \Gamma^2} \left\{ \frac{8\pi}{\vec{q}^4} + \frac{4\pi}{\vec{q}^2} \frac{W}{M} \frac{W^2 - m^2}{(mM + WE)^2} \right.$$

Pour $W^2 = m^2$:

$$\sigma = \frac{8\pi}{\vec{q}^2} \qquad \text{(limite d'unitarité).}$$

On prend pour le facteur de forme F^2 une expression du type $(m^2 + \Lambda^2)/(W^2 + \Lambda^2)$ qui est telle que les constantes de renormalisation δm et Z_3 soient finies. Avec le choix déterminé par M. Duboc des paramètres $\Lambda^2 = 3,18.10^5\ (\text{MeV})^2$, $G^2 = 22$ et $m_{\text{MeV}} = 1230$, on obtient la courbe de la figure 1 qui est en bon accord avec l'expérience.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Résolution de l'équation de Boltzmann.* Note (*) de M. **Herbert Budd**, présentée par M. Jean Wyart.

La solution exacte de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation est donnée et la validité de cette équation est discutée. Nous montrons comment la résolution de l'équation de Boltzmann dans le cas général se fait par une méthode itérative en partant de la solution de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation. Une méthode de perturbation de l'équation de Boltzmann est donnée.

Nous discutons d'abord la résolution de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation ([1]). L'équation de Boltzmann s'écrit :

$$(1)\qquad \left(\frac{\partial}{\partial t}+\vec{F}(\vec{k},\vec{r},t).\nabla_k+\vec{V}.\nabla_r\right)f(\vec{k},\vec{r},t) = \iint d\vec{k}'\,d\vec{r}'\left[f(\vec{k}',\vec{r}',t)T_{k,r}^{k',r'}-f(\vec{k},\vec{r},t)T_{k',r'}^{k,r}\right]\equiv \hat{C}f,$$

où $\vec{V}=\nabla_k\,\varepsilon(\vec{k})$ et $\vec{F}$ est la force extérieure.

L'approximation du temps de relaxation consiste à supposer que

$$(2)\qquad \hat{C}f=-\frac{f-f_0}{\tau(\vec{k},\vec{r})},$$

où f_0 est la fonction de distribution à l'équilibre thermique.

En admettant l'approximation du temps de relaxation l'équation de Boltzmann s'écrit :

$$(3)\qquad \frac{\partial f}{\partial t}+\vec{F}.\nabla_k f+\vec{V}.\nabla_r f=-\frac{f-f_0}{\tau}.$$

Nous écrivons cette équation dans un système de coordonnées qui suivent le mouvement des particules en l'absence des collisions. Introduisons les transformations

$$(4a)\qquad t\to s,\qquad \vec{r}\to\vec{r}^*(s),\qquad \vec{k}\to\vec{k}^*(s)$$

dans l'équation (3), où $\vec{r}^*(s)$, $\vec{k}^*(s)$ satisfont les relations suivantes :

$$(4b)\qquad \begin{cases}\dfrac{d\vec{r}^*(s)}{ds}=\vec{V}^*(s), & \dfrac{d\vec{k}^*(s)}{ds}=\vec{F}(\vec{k}^*(s),\vec{r}^*(s),s),\\ \vec{V}^*(t)=\vec{V}, & \vec{K}^*(t)=\vec{K}.\end{cases}$$

L'équation (3) est donc donnée par

$$(5)\qquad \frac{df(s)}{ds}=-\frac{f(s)}{\tau(s)}+\frac{f_0(s)}{\tau(s)}.$$

La solution de cette équation est simplement :

$$(6)\qquad f(s)=\int_{-\infty}^{s}e^{-\int_y^t\frac{dx}{\tau(x)}}\frac{f_0(y)}{\tau(y)}\,dy.$$

En posant $s = t$ en équation (6) nous avons trouvé $f\left(\vec{k}^{*}(t), \vec{r}^{*}(t), t\right)$, qui est égal à $f\left(\vec{k}, \vec{r}, t\right)$ par les équations (4). Donc nous avons résolu l'équation de Boltzmann dans le temps de relaxation. En intégrant par parties et en posant $\Phi_{\mathrm{R}} \equiv f - f_0$, nous trouvons

$$\Phi_{\mathrm{R}} = -\int_{-\infty}^{t} e^{-\int_{y}^{t} \frac{dx}{\tau(x)}} \frac{d f_0(y)}{dy} \, dy. \tag{7}$$

Une étude simple de l'équation (2) mous montrera une limitation sévère de l'approximation du temps de relaxation.

Conservation du nombre de particules. — Considérons le cas où la force extérieure est nulle et le système est homogène. Dans ce cas, l'équation (1) s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \int \left[f\left(\vec{k}', t\right) \mathrm{T}_{k}^{k'} - f\left(\vec{k}, t\right) \mathrm{T}_{k'}^{k} \right] d\vec{k}'. \tag{8}$$

Toute solution de cette équation doit satisfaire la condition

$$\int f\left(\vec{k}, t\right) d\vec{k} = \mathrm{N} = \text{nombre de particules} \tag{9}$$

qui exprime la conservation du nombre de particules.

Comme l'équation (8) est homogène on peut toujours normaliser les solutions telle que l'équation (9) soit satisfaite, à condition que la solution tende vers zéro assez rapidement quand t tend vers l'infini. Si l'on admet l'approximation du temps de relaxation on remplace l'équation (8) par l'équation :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \tag{10}$$

Cette équation est non homogène et, par conséquent, ses solutions ne peuvent pas être normalisées. Donc cette forme approchée de l'équation (8) ne conserve pas en général le nombre de particules.

Considérons par, exemple, l'évolution de la fonction de distribution qui à temps zéro est donnée par

$$f|_{t=0} = f_{\mathrm{IS}}|_{t=0} + f_{\mathrm{AN}}|_{t=0}, \tag{11}$$

où f_{IS} est la partie isotrope du développement de f en fonctions harmoniques sphériques, et f_{AN} est le reste du développement. Supposons que la condition (9) est satisfaite au temps zéro. Donc

$$\int f|_{t=0} \, d\vec{k} = \int f_{\mathrm{IS}}|_{t=0} \, d\vec{k} = \mathrm{N}. \tag{12}$$

La solution de l'équation (10) est donnée par

$$f = f_0 + (f|_{t=0} - f_0) \, e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{13}$$

et donc

$$\int (f - f_0) \, d\vec{k} = \int (f|_{t=0} - f_0) \, e^{-\frac{t}{\tau}} \, d\vec{k}. \tag{14}$$

La conservation du nombre de particules exige que le membre gauche de cette équation soit nul. Donc il faut que

$$(15)\qquad \int (f|_{t=0} - f_0)\, e^{-\frac{t}{\tau}}\, d\vec{k} = 0.$$

Si τ est une fonction de l'énergie de la particule il est facile de montrer que cette équation n'est satisfaite que pour $f_{\text{IS}} = f_0$. Donc l'approximation du temps de relaxation ne peut être valable que dans le cas où f_{IS} est égal à f_0 à chaque instant, et par conséquent on doit supposer $f_{\text{IS}} = f_0$ dans l'équation (3). Mais dans ce cas l'énergie du système est donnée par

$$(16)\qquad \int \mathrm{E} f\, d\vec{k} = \int \mathrm{E} f_{\text{IS}}\, d\vec{k} = \int \varepsilon f_0\, d\vec{k}$$

et, par conséquent, cette énergie est la même qu'en l'absence du champ extérieur. Donc, quand on admet l'approximation du temps de relaxation on doit supposer que les électrons ne gagnent pas d'énergie du champ électrique, et par conséquent on est obligé de se limiter aux termes linéaires en champ électrique dans l'équation (3).

Donc il semble que la solution exacte de l'équation (3) n'a de signification que pour des termes linéaires en champ électrique. Mais nous montrerons maintenant comment cette solution exacte de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation peut être utilisée pour la résolution de l'équation de Boltzmann dans le cas général (1).

Le cas général. — En introduisant les transformations (4) dans l'équation (1) nous trouvons

$$(17)\qquad \frac{df(s)}{ds} = -\frac{f(s)}{\tau(s)} + \iint f(\vec{k}', \vec{r}', s)\, \mathrm{T}^{k',r'}_{k^*(s),r^*(s)}\, d\vec{\rho} \qquad \text{ou} \qquad \frac{1}{\tau} = \iint_{d\vec{\rho} = d\vec{k}'\, d\vec{r}'} \mathrm{T}^{k,r}_{k',r'}\, d\vec{\rho}.$$

La solution de cette équation est donnée par

$$(18)\qquad f(s) = \int_{-\infty}^{s} dy\, e^{-\int_y^s \frac{dx}{\tau(x)}} \iint d\vec{\rho}\, f(\vec{k}', \vec{r}', y)\, \mathrm{T}^{k',r'}_{k^*(y),r^*(y)}.$$

En y posant $f = f_0 + \Phi$, $s = t$ et tenant compte de la relation

$$(19)\qquad f_0(\vec{k}', \vec{r}')\, \mathrm{T}^{k',r'}_{k,r} = f_0(\vec{k}, \vec{r})\, \mathrm{T}^{k,r}_{k',r'},$$

nous trouvons

$$(20)\qquad f_0 + \Phi = \int_{-\infty}^{t} e^{-\int_y^t \frac{dx}{\tau(x)}} \frac{f_0(y)}{\tau(y)}\, dy + \int_{-\infty}^{t} e^{-\int_y^t \frac{dx}{\tau(x)}}\, dy \iint d\vec{\rho}\, \Phi(\vec{k}', \vec{r}', y)\, \mathrm{T}^{k',r'}_{k^*(y),r^*(y)}.$$

En intégrant par parties l'équation (20) s'écrit :

$$(21)\qquad \Phi = \Phi_{\mathrm{R}} + \int_{-\infty}^{t} e^{-\int_y^t \frac{dx}{\tau(x)}}\, dy \iint d\vec{\rho}\, \Phi(\vec{k}', \vec{r}', y)\, \mathrm{T}^{k',r'}_{k^*(y),r^*(y)}.$$

On peut résoudre cette équation par une méthode itérative en commençant avec la fonction Φ_R, qui est simplement la solution de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation.

Méthode de perturbation. — Considérons la résolution de l'équation

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{F}.\nabla_k f + \vec{V}.\nabla_r f = \hat{C}_1 f + \lambda \hat{C}_2 f \tag{22}$$

et supposons que la solution de cette équation avec λ nul est donnée par f_1. Posons $f = f_1 + \Phi$; l'équation (23) s'écrit :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \vec{F}.\nabla_k \Phi + \vec{V}.\nabla_r \Phi = \hat{C}_1 \Phi + \lambda \hat{C}_2 \Phi + X, \tag{23}$$

où X est une fonction connue, i. e. $X = \lambda \hat{C}_2 f_1$.

En introduisant les transformations (4) l'équation (23) s'écrit :

$$\frac{d\Phi}{ds} = -\frac{\Phi(s)}{\tau_c(s)} + (\hat{C}_1 + \lambda \hat{C}_2)\Phi \begin{Bmatrix} t=s \\ \vec{k}=k^*(s) \\ \vec{r}=r^*(s) \end{Bmatrix} + X(S),$$

où

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}.$$

La solution de l'équation est donnée par

$$\Phi = Y + \int_{-\infty}^{t} e^{-\int_s^t \frac{dx}{\tau(x)}} \left[(\hat{C}_1 + \lambda \hat{C}_2)\Phi \begin{Bmatrix} t=s \\ k=k^*(s) \\ r=r^*(s) \end{Bmatrix} ds \right],$$

où

$$Y = \int_{-\infty}^{t} X(y)\, e^{-\int_y^t \frac{dx}{\tau(x)}} dy.$$

On peut résoudre cette équation par une méthode itérative, en commençant avec la fonction Y. Cette méthode itérative est en effet un développement de Φ en puissances de λ.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) H. Budd, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 4.

(*Laboratoire de Physique, E. N. S.*, 24, *rue Lhomond, Paris*, 5e.)

THERMOCINÉTIQUE. — *Sur l'enregistrement des différences de température entre le centre et la surface d'un cylindre de nickel refroidi par trempe*. Note (*) de MM. **Gérard Beck** et **Roland Bigot**, présentée par M. Georges Chaudron.

La chaîne d'enregistrement comprend un couple thermoélectrique double différentiel, un amplificateur de tension continue et un tube cathodique. La courbe obtenue représente l'évolution de l'écart de température entre le centre et la surface de l'échantillon. Le régime de caléfaction donne de faibles écarts. Par contre le régime d'ébullition entraîne des écarts pouvant atteindre 200°C pour des points distants de 3,5 mm au cours d'une trempe depuis 800°C dans l'eau à 20°C.

Les écarts de température qui s'établissent dans les pièces au cours de la trempe engendrent des contraintes de diverses origines : les unes proviennent de la dilatation, les autres de différences dans le taux d'avancement des transformations avec changement de volume. Si les contraintes excèdent la limite élastique ou la charge de rupture du métal, à la température à laquelle elles s'exercent, on observe des déformations ou des tapures.

Nous avons mesuré ces écarts de température dans le cas simple d'un métal qui ne se transforme pas ou se transforme avec un effet thermique négligeable. L'échantillon est un petit cylindre en nickel de 8 mm de diamètre et 24 mm de hauteur. Il est percé de deux trous de 1 mm de diamètre et 12 mm de profondeur : l'un, foré suivant l'axe, aboutit au centre de symétrie; l'autre, situé dans une zone périphérique, arrive le plus près possible de la surface latérale. Les fonds de ces trous se trouvent donc dans un même plan équidistant des deux bases; leurs axes sont éloignés de 3,5 mm.

L'appareil de trempe (1) employé permet de maintenir l'échantillon sous un vide de 10^{-4} torr pendant le chauffage afin d'éviter une modification de la définition de sa surface.

La chaîne d'enregistrement comprend essentiellement un couple thermoélectrique double différentiel, un amplificateur de tension continue et un oscillographe cathodique (2) dont on photographie l'écran. L'une des soudures du couple est disposée au fond du trou central, l'autre dans le trou périphérique.

La comparaison des figures 1 et 2 montre que l'enregistrement direct des écarts de température $\Delta\theta$ en fonction du temps donne une courbe identique à celle qu'on obtient en enregistrant séparément le refroidissement du centre et celui de la surface dans des conditions absolument identiques, puis en effectuant graphiquement la différence (*fig.* 2). On explique l'allure de cette courbe de la manière suivante : le palier qui apparaît dès les débuts de la trempe correspond à un régime de caléfaction (1); les écarts de température dans l'échantillon ne dépassent

pas 40°C car la presque totalité de la différence de température avec le bain est concentrée dans la gaine de caléfaction; le maximum traduit l'influence du régime d'ébullition au cours duquel l'enlèvement de chaleur à la surface de l'échantillon est très important. Le passage du premier régime au second s'accompagne d'une élévation brutale des écarts $\Delta\theta$ tandis que le passage du régime d'ébullition au régime de convection

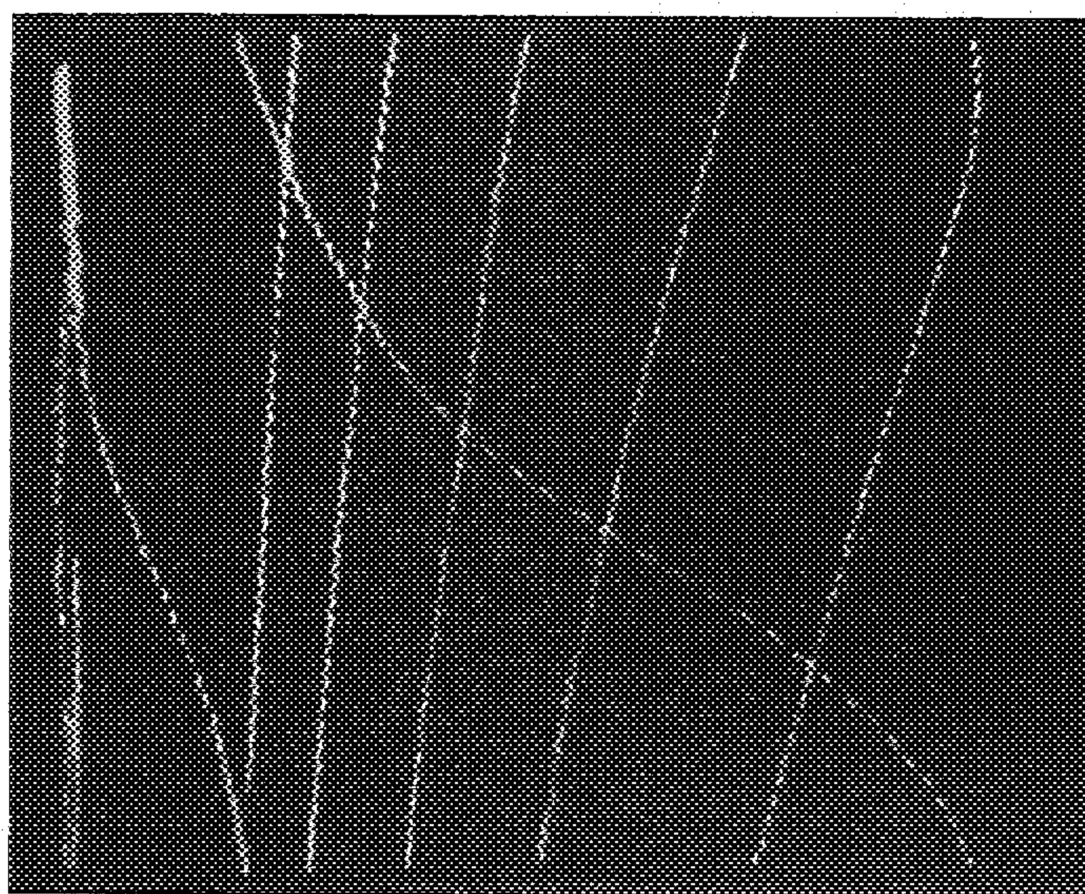


Fig. 1. — Enregistrement direct des différences de température en fonction du temps, obtenu par photographie de l'écran du tube cathodique. L'ensemble de la courbe comprend plusieurs balayages (échantillon de nickel trempé depuis 800°C dans l'eau à 20°C).

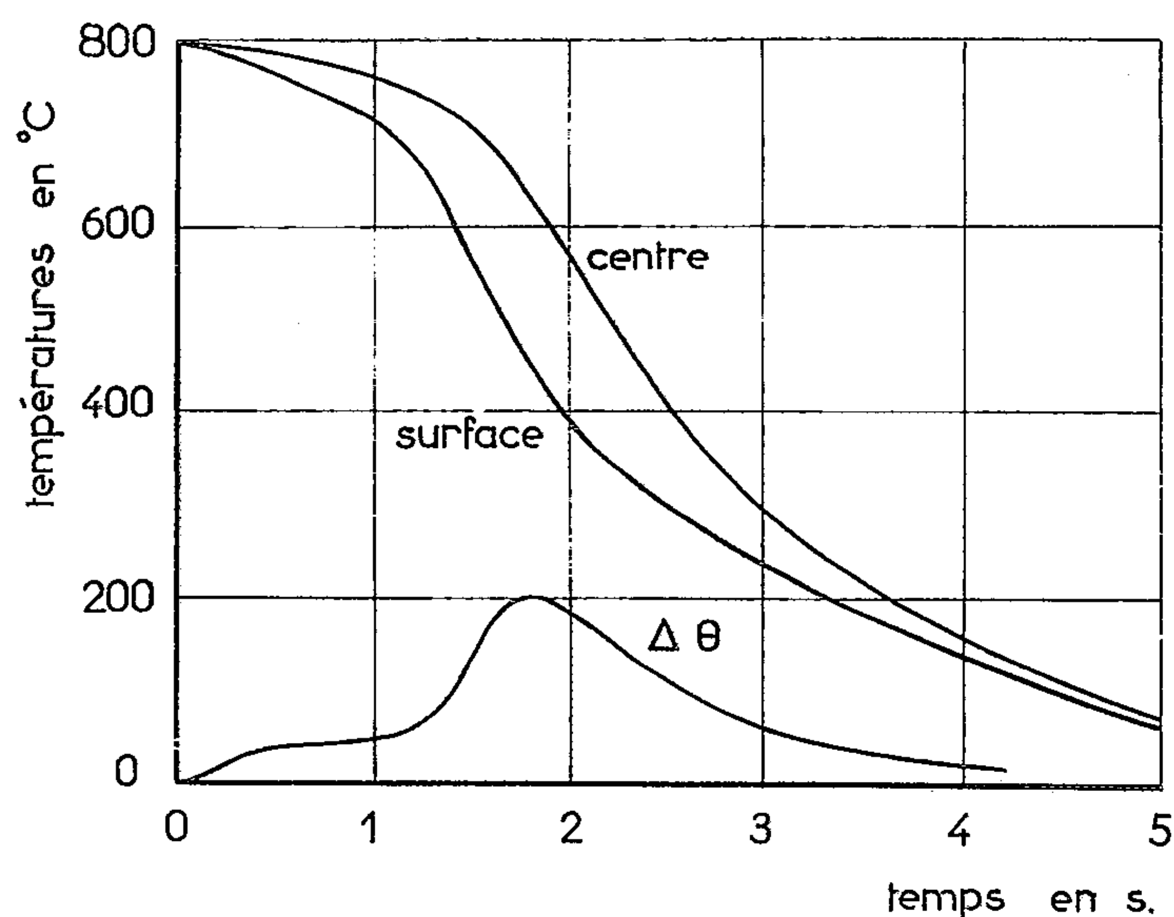


Fig. 2. — Courbes d'enregistrement des refroidissements du centre et de la périphérie de l'échantillon de nickel trempé depuis 800°C dans l'eau à 20°C. La courbe d'évolution des écarts de température $\Delta\theta$ en fonction du temps est déduite graphiquement.

naturelle pure est plus progressif. Ce fait correspond bien aux modes de changement de régimes qu'on peut observer par cinématographie des phénomènes ([1]).

Nous avons représenté sur la figure 3 les courbes différence de température $\Delta\theta$-temps obtenues avec de l'eau à 90, 80, 70, 60, 40, 20°C et de l'eau salée qui constituent des milieux de trempe de même nature mais dont l'aptitude à la caléfaction est de plus en plus faible ([1]). On voit que c'est la durée du palier de caléfaction qui détermine la valeur de l'écart maximal $\Delta\theta_M$. En effet, dans l'eau chaude ([3]) le début du régime d'ébul-

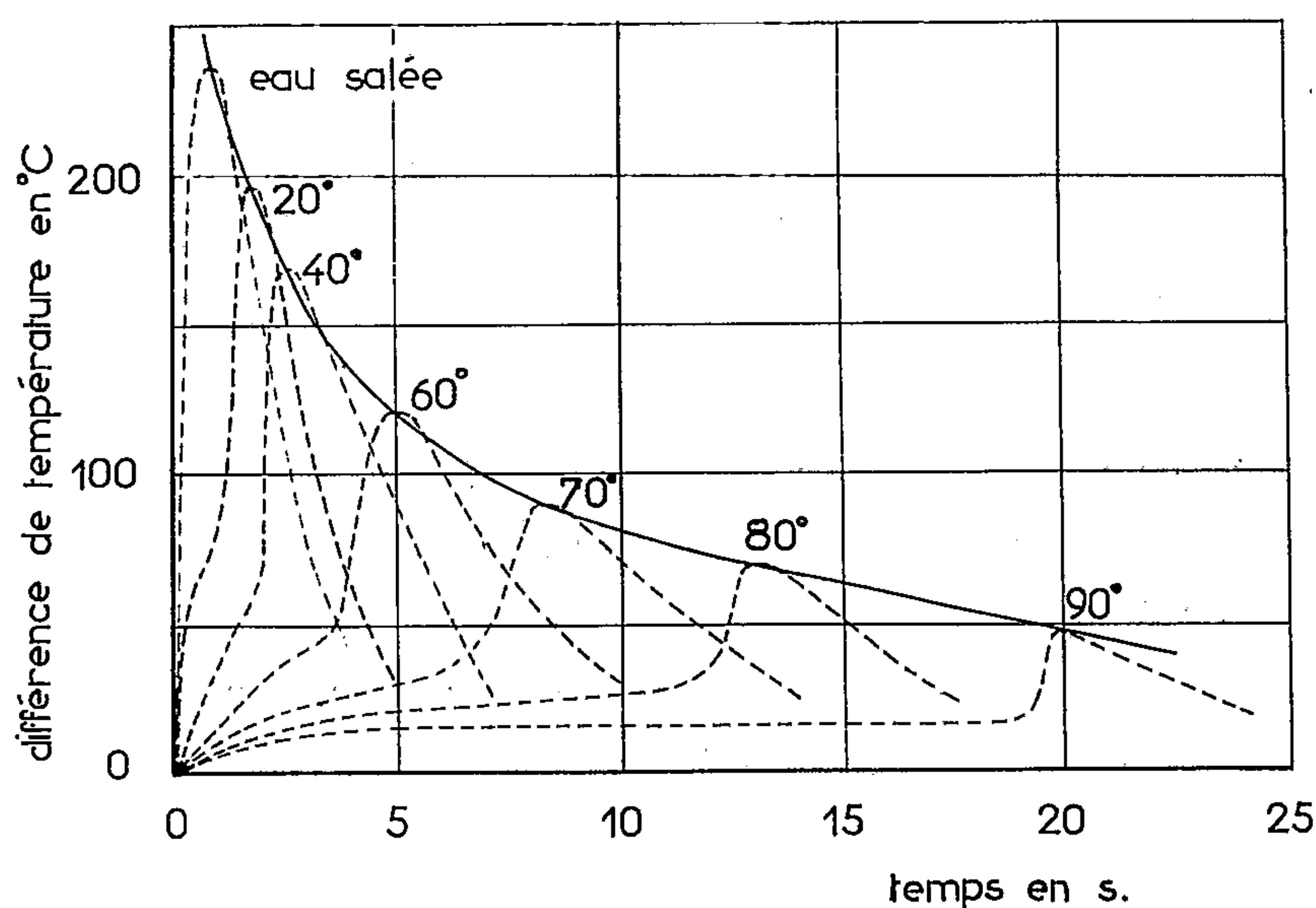


Fig. 3. — Courbes d'évolution des écarts de température en fonction du temps pour des trempes dans l'eau salée (NaCl : 12 %) prise à 20°C et dans l'eau pure prise successivement à 20, 40, 60, 70, 80 et 90°C.

lition est rejeté vers des temps plus longs donc des températures plus basses que dans l'eau à 20°C. Au contraire, dans l'eau salée la durée de la couche de caléfaction est abrégée par « effet de sel » et le régime d'ébullition débute presque immédiatement ce qui entraîne un écart maximal plus élevé.

Les écarts de température dans les pièces sont principalement liés à la faculté du bain de former une gaine de caléfaction autour de l'échantillon.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

([1]) R. BIGOT, *Thèses, Nancy*, 1962.

([2]) R. BIGOT et R. FAIVRE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 774.

([3]) R. BIGOT et R. FAIVRE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1639.

(*Laboratoire de Physique de l'État métallique, Faculté des Sciences et E.N.S.M.I.M., Nancy.*)

FERROMAGNÉTISME. — *Sur deux façons d'exprimer la « coercivité » rotationnelle des corps ferromagnétiques isotropes.* Note (*) de M. **Jean Bonnefous**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

La direction moyenne Δ des retournements Barkhausen qui se produisent au cours d'un cyclage rotationnel, à champ magnétique constant d'un corps ferromagnétique isotrope est facile à mettre en évidence ([1]).

C'est suivant cette direction que se trouve orientée la composante irréversible I_{ir} de l'aimantation I. Le modèle simple de l'hystérésis rotationnelle qui vient à l'esprit est alors celui schématisé sur la figure 1, où l'aimantation est décomposée suivant une composante réversible I_r dirigée suivant le champ H_v et une composante irréversible I_{ir} suivant la direction Δ.

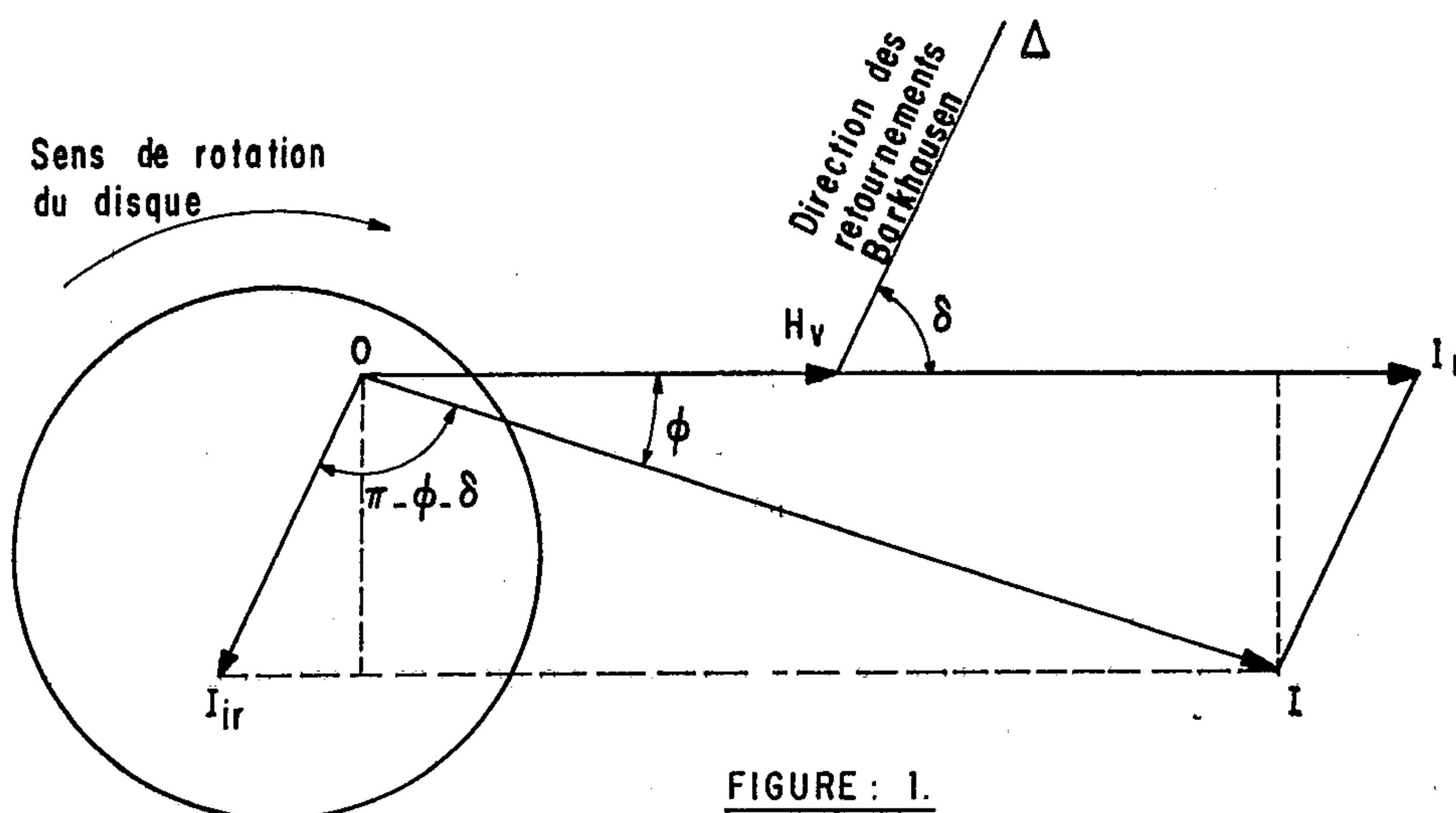


FIGURE : 1.

La résolution du triangle OII_{ir} donne :

$$I_r = I\frac{\sin(\Phi+\delta)}{\sin\delta}, \qquad I_{ir} = I\frac{\sin\Phi}{\sin\delta},$$

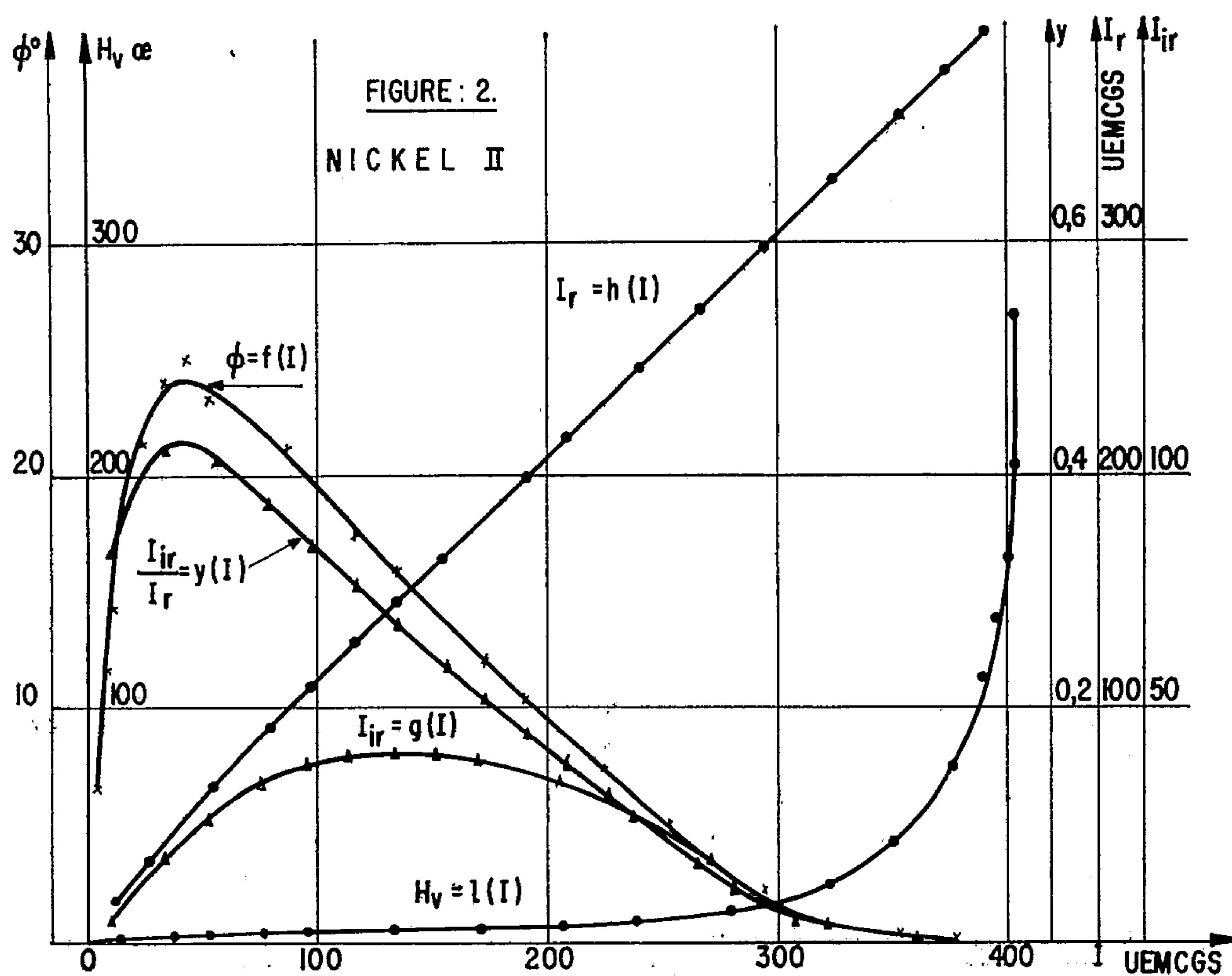
d'où

$$y = \frac{I_{ir}}{I_r} = \frac{\sin\Phi}{\sin(\Phi+\delta)}.$$

Ces composantes ont été calculées pour différents matériaux le long de leur courbe d'aimantation rotationnelle [courbes $I_r = h(I)$, $I_{ir} = g(I)$, *fig.* 2 et 3]. La composante réversible croît approximativement linéairement avec I et tend vers l'aimantation à saturation, tandis que l'aimantation irréversible passe par un maximum pour décroître ensuite vers zéro quand l'échantillon est saturé.

Il paraît intéressant de comparer la variation de « l'angle coercitif » rotationnel Φ entre $\vec{H}_v$ et $\vec{I}$ avec celle du rapport $y = I_{ir}/I_r$. D'une façon générale, ce rapport présente en fonction de l'aimantation globale I, une variation analogue à celle de l'angle Φ [courbes $\Phi = f(I)$, $y = y(I)$, (*fig.* 2 et 3). Notre attention s'est portée, en particulier, sur les maximums des courbes $\Phi = f(I)$ et $y = y(I)$. La figure 1 donne

$$\operatorname{tg}\Phi = \frac{I_{ir}\sin\delta}{I_r - I_{ir}\cos\delta}.$$



En dérivant cette expression par rapport à I, on montre que

$$(1 + \operatorname{tg}^2\Phi)\Phi' = \frac{\sin\delta\, y' + \delta'(y\cos\delta - y^2)}{(1 - y\cos\delta)^2},$$

où

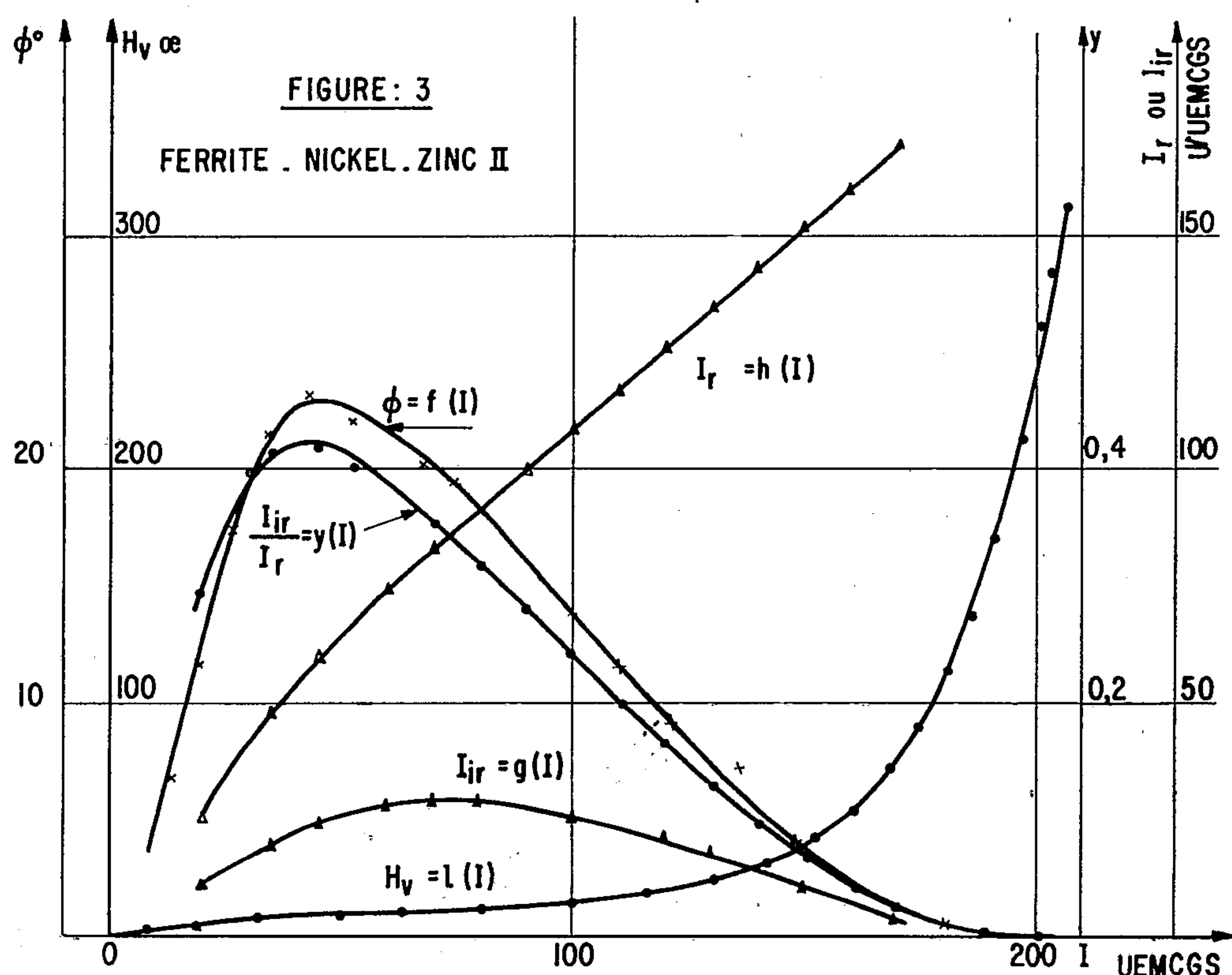
$$\Phi' = \frac{d\Phi}{dI}, \quad y' = \frac{dy}{dI}, \quad \delta' = \frac{d\delta}{dI}.$$

Le maximum de Φ, Φ_{max} est obtenu pour

$$y'_{\Phi_{max}} = -\delta'\frac{(y\cos\delta - y^2)}{\sin\delta}.$$

Les résultats expérimentaux du tableau ci-dessous donnent pour $y'_{\Phi_{max}}$ des valeurs très faibles. Ainsi les maximums des courbes $\Phi = f(\mathrm{I})$ et $y = y(\mathrm{I})$ sont pratiquement obtenus pour une même valeur d'aimantation.

Matériau.	Φ_{max}.	y_{max}.	$y'_{\Phi_{max}}$.
Ferrite I	18,4	0,36	$2,43.10^{-3}$
» II	23,2	0,425	$5,63.10^{-4}$
Nickel I	18,1	0,333	$6,05.10^{-3}$
» II	24,2	0,43	$5,92.10^{-4}$
Mumétal	5,8	0,115	$8 \ .10^{-4}$

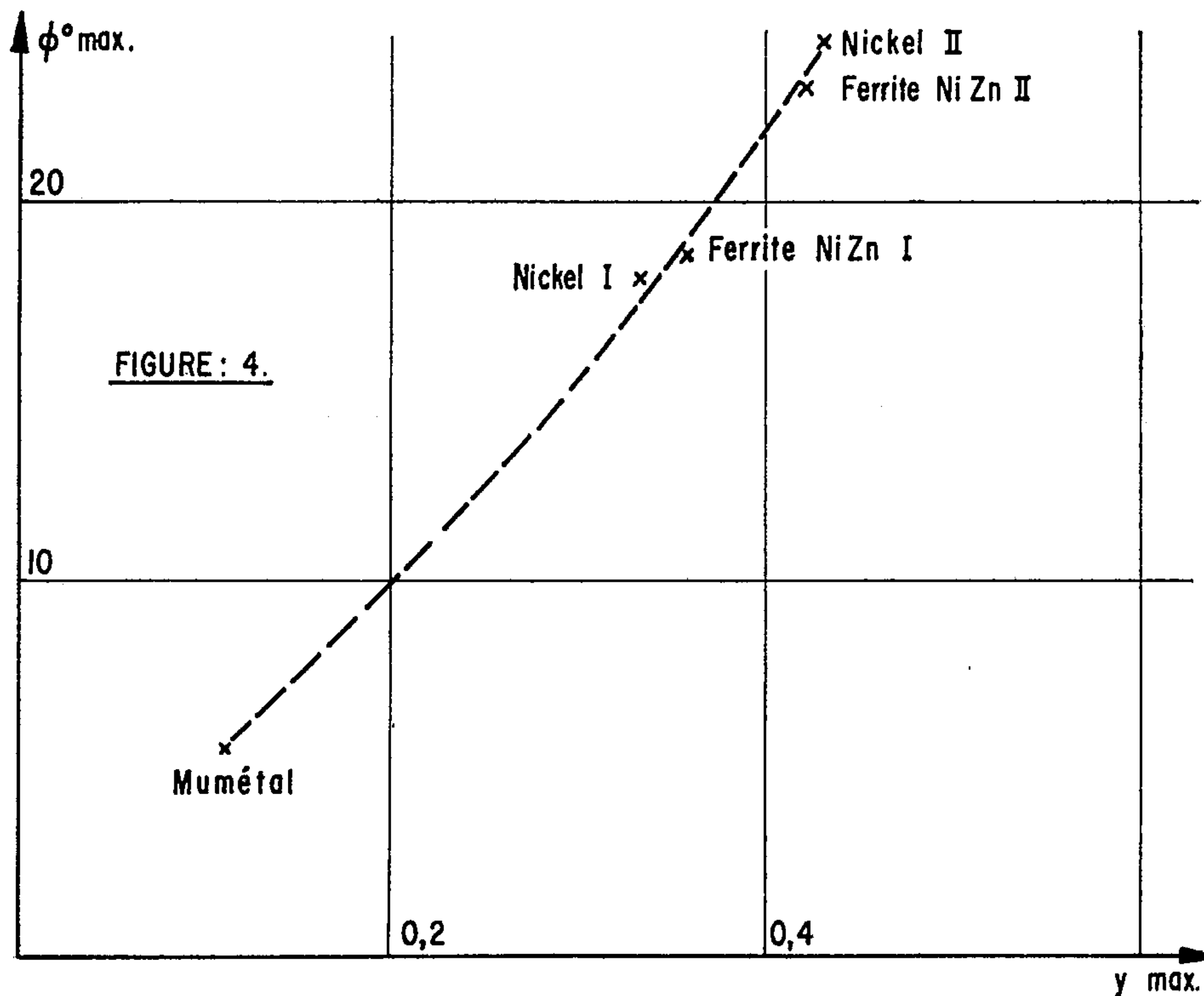


La mesure du rapport $\mathrm{I}_{ir}/\mathrm{I}_r$ apparaît donc au même titre que celle de Φ comme une mesure de la « coercivité » rotationnelle. C'est d'ailleurs ce qu'illustre la courbe $\Phi_{max} = K(y_{max})$ de la figure 4 montrant pour plusieurs matériaux la correspondance entre la « coercivité » rotationnelle maximale évaluée en valeur de Φ_{max} et celle évaluée en valeur de

$$\left(\frac{\mathrm{I}_{ir}}{\mathrm{I}_r}\right)_{max} = y_{max}.$$

On notera que la mise en évidence expérimentale des composantes I_r et I_{ir} constantes au cours de la rotation complète est caractéristique des matériaux isotropes et du type de cyclage à champ constant considérés.

Dans le cas du cyclage alternatif, par exemple, le module du champ étant constamment variable, il n'est plus question de composantes réversible ou irréversible, mais de variation d'aimantation obtenue de manière réversible ou irréversible, et l'on définit des susceptibilités dites réversible et irréversible.



On notera encore que jusqu'à maintenant le rapport y_{max} a toujours été trouvé inférieur à 0,5. Ceci pourrait être dû au fait que le cyclage rotationnel « efface » constamment le matériau et tend à réduire la composante irréversible.

(*) Séance du 7 janvier 1963.
([1]) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1882.

(*Laboratoires d'Électronique et de Physique appliquée, 23, rue du Retrait, Paris, 20e.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Chauffage et effets thermiques dans la propagation d'ondes polarisées circulairement à droite. Classification des effets observables.* Note (*) de MM. **Térenzio Consoli**, **Georges Ichtchenko** et Mme **Micheline Weill**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude expérimentale du chauffage d'un plasma dense par des ondes à polarisation circulaire droite doit permettre, dans l'étape préliminaire sur des plasmas peu denses, de vérifier qualitativement certaines des propriétés de ce mode de propagation privilégiée, en particulier les effets thermiques prévus par J. E. Drummond.

Nous avons, dans deux Notes antérieures signalé la transparence d'un plasma dense ($\omega_p \gg \omega_{sondage}$) aux ondes à polarisation circulaire droite [1] lorsque la condition $\omega_{ce} > \omega_{sondage}$ est satisfaite, et la possibilité d'utiliser ce mode de propagation pour le chauffage d'un plasma dense par le « piégeage » de l'onde électromagnétique [2].

Dans la Note actuelle, nous exposons les vérifications expérimentales prévues concernant certaines propriétés remarquables de ce type de propagation.

Nous avons à titre de rappel résumé dans le diagramme de la figure 1 les propriétés fondamentales de la propagation d'une onde polarisée circulairement à droite. La densité de coupure $1{,}7.10^{13}$ e/cm^3 ainsi que le champ magnétique de résonance de 12,5 kgauss, correspondent à la fréquence de travail utilisée de 35 kMc/s.

Nous avons représenté sur ce diagramme les droites AE, AF, AD qui correspondent aux coupures des rayons droit, gauche et ordinaire (coupure définie par vitesse de phase infinie) et la droite ED qui représente la résonance cyclotron des électrons (cette représentation étant valable dans le cas d'un plasma froid).

La branche d'hyperbole tangente aux directions asymptotiques AE, ED représente approximativement la modification de la courbe de dispersion si l'on tient compte de la vitesse thermique. Les segments *bb'*, *dd'* donnent l'amplitude du déplacement du champ magnétique de résonance compte tenu de la température électronique [3]. Dans l'intervalle de densité ON_2 existe également un autre effet thermique [*cf.* [3]], il correspond à une fenêtre ouverte entre les deux régions de propagation OEA et BEF de l'onde droite dans un plasma froid. Pour une densité N_1 constante inférieure à N_2, on aura pour un champ magnétique croissant, une propagation sans coupure jusqu'à l'intersection avec la droite ED où a lieu la résonance cyclotron des électrons.

On rappelle que le champ magnétique correspondant à la résonance est déterminé par l'équation

$$(1) \qquad \omega_{ce} = \omega_s\left(1 - \frac{v_{\parallel}}{v_{\varphi}}\right),$$

où

$\omega_{ce} = eB/m$ est la pulsation cyclotron;

ν_s, la pulsation de travail $= 2\pi \times 3{,}5.10^{10}\ s^{-1}$;

ν_φ, la vitesse de phase de l'onde droite;

$\nu_{\parallel} = (2\ KT/m)^{1/2}$, la composante, parallèle au champ magnétique, de la vitesse d'agitation thermique.

La dérive du champ magnétique de résonance est donnée par

$$\Delta B_{ce} = \frac{m}{e}\,\omega_s\,\frac{\nu_{\parallel}}{\nu_\varphi}. \tag{2}$$

Les droites I, II, III, IV et V correspondent à un découpage expérimental, à densité ou à champ magnétique constant, du domaine de propagation.

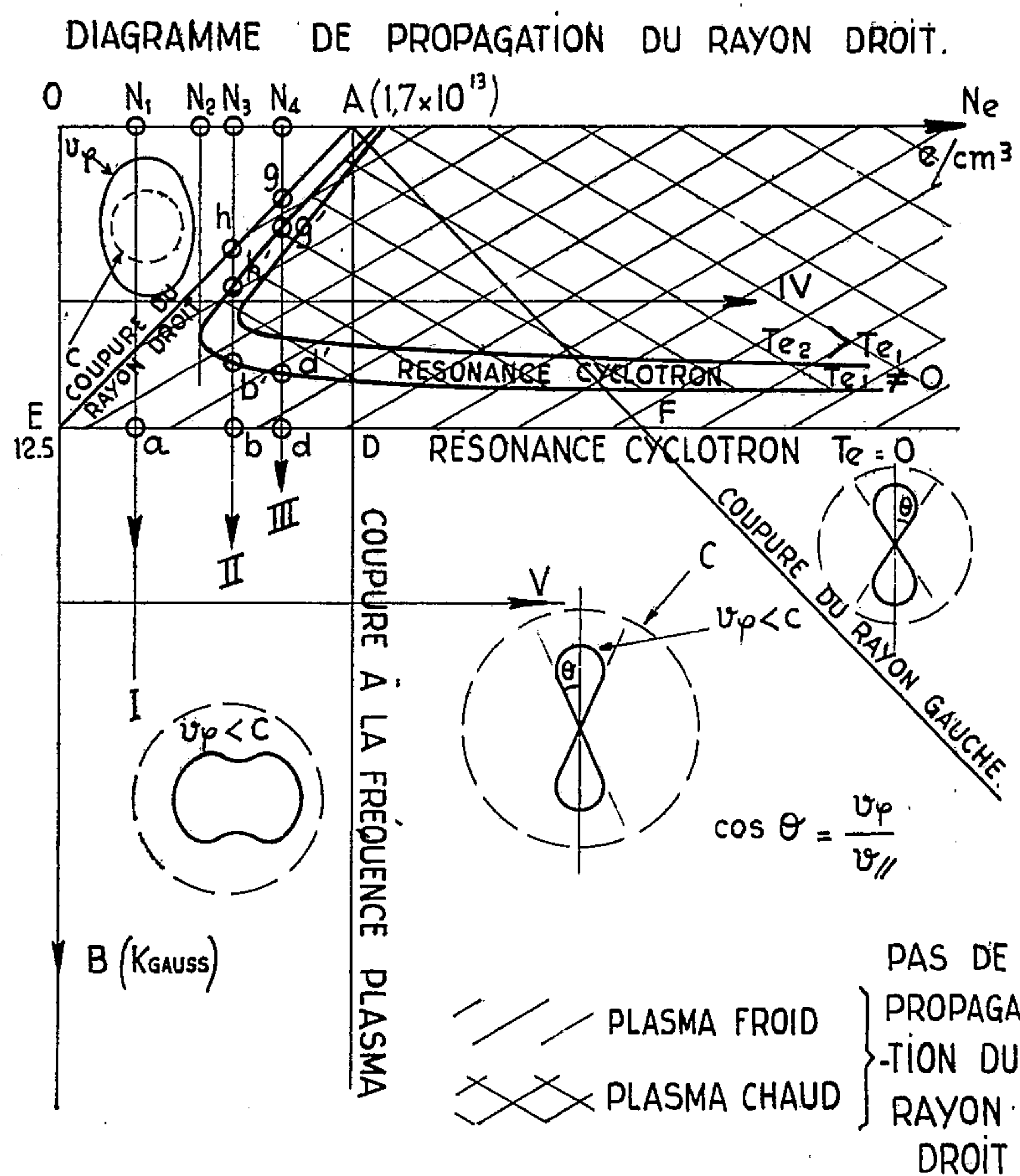


Fig. 1.

Nous avons également représenté à l'intérieur des quatre sous-divisions de l'aire de propagation comme l'a fait W. P. Allis ([4]), les sections planes des surfaces de vitesse phase du rayon droit (tracé continu) et à titre comparatif celles correspondant à la vitesse de phase dans le vide ($\nu_\varphi = C$, tracé pointillé).

Toutes ces courbes d'intersection admettent comme axe de symétrie l'axe de révolution du champ magnétique utilisé.

Il en résulte deux conséquences immédiates.

α. Les régions où il y a propagation guidée sont représentées sur la figure 2. Le guidage est d'autant meilleur que l'angle θ du cône tangent aux surfaces équiphases est plus petit, cet angle étant défini par

$$\cos\theta = \frac{v_\varphi}{v_\parallel}. \tag{3}$$

β. On voit également où l'on peut observer un effet Cérenkov conditionné par l'inégalité

$$v_\varphi \leqq v_{\text{thermique}}. \tag{4}$$

Cela n'est évidemment possible (*fig.* 2) que si la vitesse de phase est plus petite que la vitesse de la lumière.

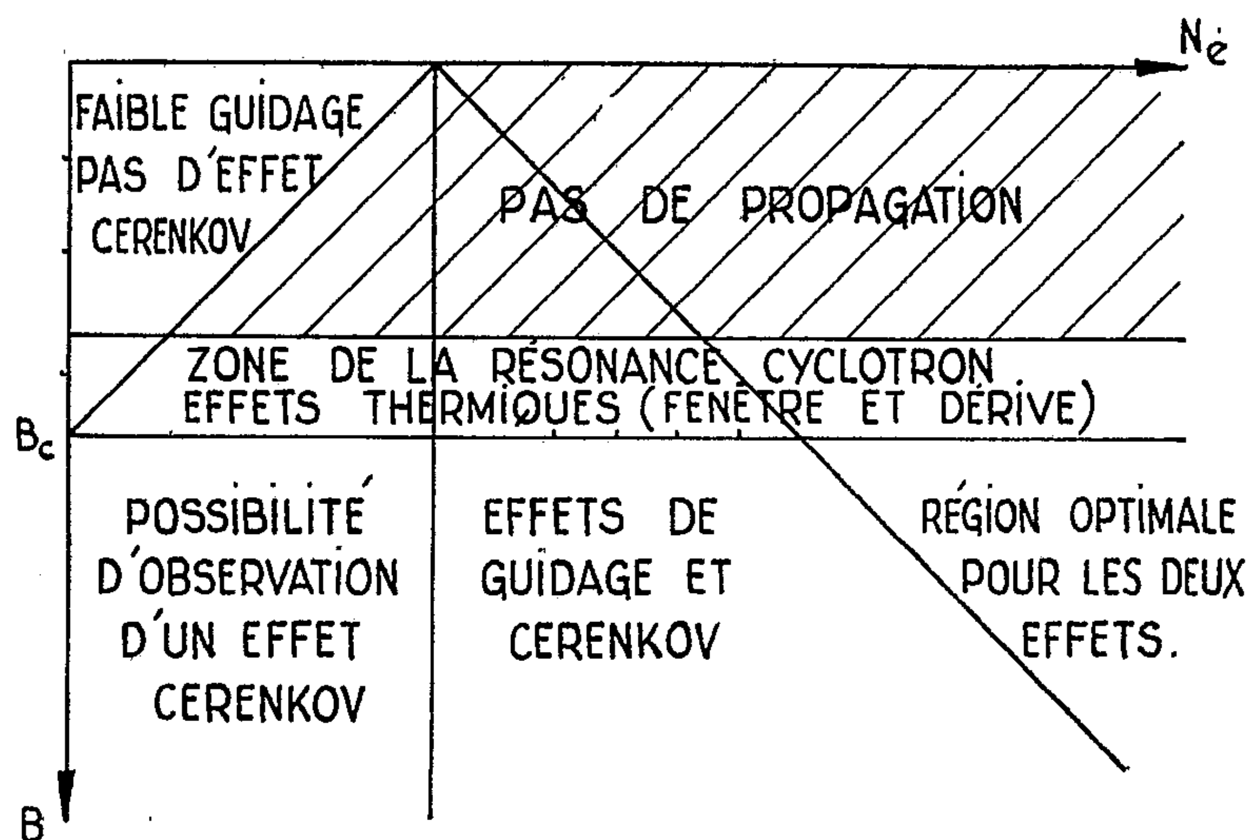


Fig. 2.

Entre les trois régions où $v_\varphi < C$, la plus favorable à l'observation de cet effet est naturellement celle où l'indice de réfraction est très grand. C'est le cas du domaine limité par le triangle à la droite de F, ($\omega_p \gg \omega_s$, $\omega_{ce} > \omega_s$) au voisinage immédiat de la courbe (plasma chaud) ou de la droite (plasma froid) limitant la zone de résonance cyclotron.

Pour un plasma maxwellien, l'angle θ défini précédemment est également celui du cône « d'effet Cérenkov ».

Pour un plasma légèrement hors d'équilibre, cet angle donne une bonne approximation de l'angle réel.

En résumé, la propagation d'une onde à polarisation circulaire droite, de fréquence 35 kMc/s, dans un milieu ionisé dont les paramètres densité et champ magnétique varient dans les intervalles

$$0 < N_e < 10^{16}\ \mathrm{e/cm^3},$$
$$0 < B < 15\ \ \mathrm{kgauss},$$

devrait nous permettre de vérifier les propriétés suivantes de ce mode de propagation : (les limites en densités et en champ représentent les maximums réalisables avec notre dispositif actuel. Ces résultats peuvent être étendus aux densités et champs supérieurs).

A. *Effets observables dans un plasma froid :*

1 *a*. Guidage des ondes.

2 *a*. Effet Cérenkov.

3 *a*. Déplacement des coupures (points *h* et *g* par exemple) du rayon droit en fonction de la densité électronique et du champ magnétique.

4 *a*. Absorption à la résonance en fonction de la fréquence de collision et de la densité électronique.

5 *a*. Coupure dans la propagation sur un parcours II ou III à N_e constant.

6 *a*. Propagation en milieu dense ($\omega_p \gg \omega_c$, $\omega_c > \omega_s$).

7 *a*. Diffusion des ondes droites.

B. *Cas des plasmas chauds :*

1 *b*. Propagation guidée.

2 *b*. Effet Cérenkov.

3 *b*. Fenêtre dans la propagation ouverte dans la zone de coupure AED.

4 *b*. Dérive du champ magnétique de résonance ou effet Doppler dans la diffusion incohérente.

5 *b*. Variation de la fréquence de résonance avec la température.

6 *b*. Effet Doppler dans la diffusion cohérente.

7 *b*. Effets de distributions de vitesse non Maxwelliennes.

L'état actuel de notre expérimentation nous permet de vérifier les effets : 1 *a*, 3 *a*, 4 *a*, 5 *a*, 6 *a*, 3 *b*, 4 *b* et 5 *b*. Nous insisterons en particulier sur les trois derniers qui ont été également recherchés par D. W. Mahaffey (5).

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) T. Consoli, L. Dupas et C. Ichtchenko, *Phys. Rev. Lett.*, 1 July 1962.

(2) T. Consoli, G. Ichtchenko et M. Weill, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2394.

(3) J. E. Drummond, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 253 et 112, 1958, p. 1460.

(4) W. P. Allis (M. I. T.), *Quaterly Progress Report*, n° 54, 15 July 1959.

(5) D. W. Mahaffey, *Boeing Sc. Res. Laboratories*, D. 1-82-0134, novembre 1961.

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Détermination du potentiel d'ionisation du spectre d'arc du thulium.* Note (*) de MM. **Jean Blaise** et **Raymond Vetter**, transmise par M. Jean Lecomte.

L'étude de la structure hyperfine de 70 raies d'arc du thulium a permis de déterminer les J et les séparations hyperfines de 17 niveaux appartenant aux configurations $4f^{13}6s6p$ et $4f^{13}5d6p$, et de 10 niveaux appartenant à $4f^{13}6s7s$ et $4f^{13}6s8s$. De ces derniers, on a déduit le potentiel d'ionisation de Tm I : 5,81 ± 0,02 eV.

La première étude du spectre d'arc du thulium est due à A. King [1], qui a classé 250 raies en fonction de leur température d'absorption dans un four. En 1942, W. F. Meggers [2] a établi la valeur du doublet fondamental $4f^{13}6s^{2}\,{}^{2}F^{0}$ et 16 niveaux appartenant aux configurations $4f^{13}6s6p$ ou $4f^{13}5d6p$. A l'aide d'un spectromètre Fabry-Perot photoélectrique du type Hypeac [3], nous avons entrepris une étude systématique des structures hyperfines des raies d'arc du thulium, en nous servant d'une liste de longueurs d'onde communiquée par le National Bureau of Standards.

Les structures hyperfines ne comprenant que trois ou quatre composantes du fait de la valeur 1/2 du spin nucléaire de ^{169}Tm [4], on peut déduire de chacune d'elles les deux intervalles hyperfins et par mesure des intensités, les J des niveaux.

L'étude des raies de classe de température I dans la liste de King a permis de montrer avec certitude :

a. que ces raies ont pour niveau inférieur un niveau de $J = 7/2$, confirmant que le niveau fondamental est bien $4f^{13}6s^{2}\,{}^{2}F^{0}_{7/2}$, comme l'avait indiqué Meggers [5];

b. de mesurer avec précision l'intervalle hyperfin de ce niveau : — 49,5 ± 0,5 mK;

c. de fixer la valeur de J et l'intervalle hyperfin de 17 niveaux appartenant aux configurations $4f^{13}6s6p$ et $4f^{13}5d6p$.

Partant de ces premiers résultats, nous avons pu interpréter les structures observées pour plusieurs raies de la façon indiquée par les schémas, ce qui permet de les considérer comme des transitions du type $4f^{13}6s6p$-$4f^{13}6sns$. L'application du principe de combinaison a permis de confirmer les niveaux ainsi mis en évidence et d'en trouver sept autres, qui doivent être attribués aux configurations $4f^{13}6s7s$ et $4f^{13}6s8s$. C'est ainsi que les niveaux $6s7s\,{}^{4}F^{0}_{9/2}$, ${}^{4}F^{0}_{7/2}$, ${}^{4}F^{0}_{5/2}$ permettent de classer respectivement quatre, sept et six raies de classe II, III, IV comme des transitions $6s6p$-$6s7s$.

Nous avons déterminé le potentiel d'ionisation de Tm I, à partir de la série formée par $4f^{13}6s^{2}\,F^{0}_{7/2}$, et les centres de gravité des niveaux ${}^{4}F^{0}_{9/2}$ et ${}^{4}F^{0}_{7/2}$ de $4f^{13}6s7s$ (32 280 K) et $4f^{13}6s8s$ (∼ 39150 K), série qui a pour

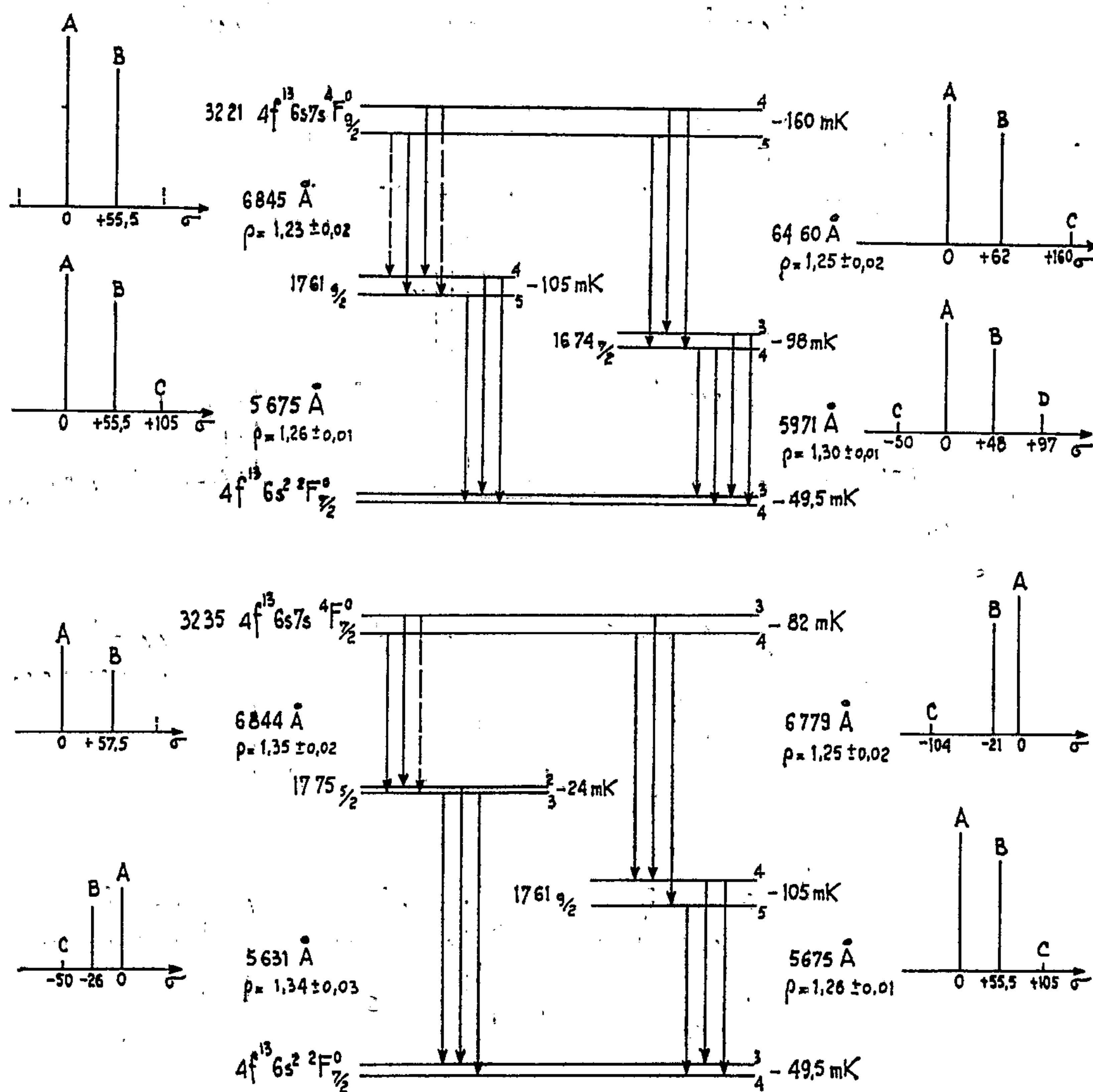
limite le niveau fondamental $4f^{13}6s^2F^0_{\frac{7}{2}}$ de Tm II, en faisant l'une des hypothèses suivantes :

a. le défaut quantique ne varie pas entre $7s$ et $8s$. On obtient

$$n^*(6s) = 1,527, \qquad n^*(7s) = 2,725, \qquad n^*(8s) = 3,725,$$

soit une limite de 47 058 K.

— DÉTERMINATION DE $4f^{13}6s\,7s\,^4F^0_{9/2}$ ET $^4F^0_{7/2}$ —



NB : *Les composantes hyperfines indiquées en traits interrompus n'ont pas pu être observées*

$$\rho = \frac{I(A)}{I(B)}$$

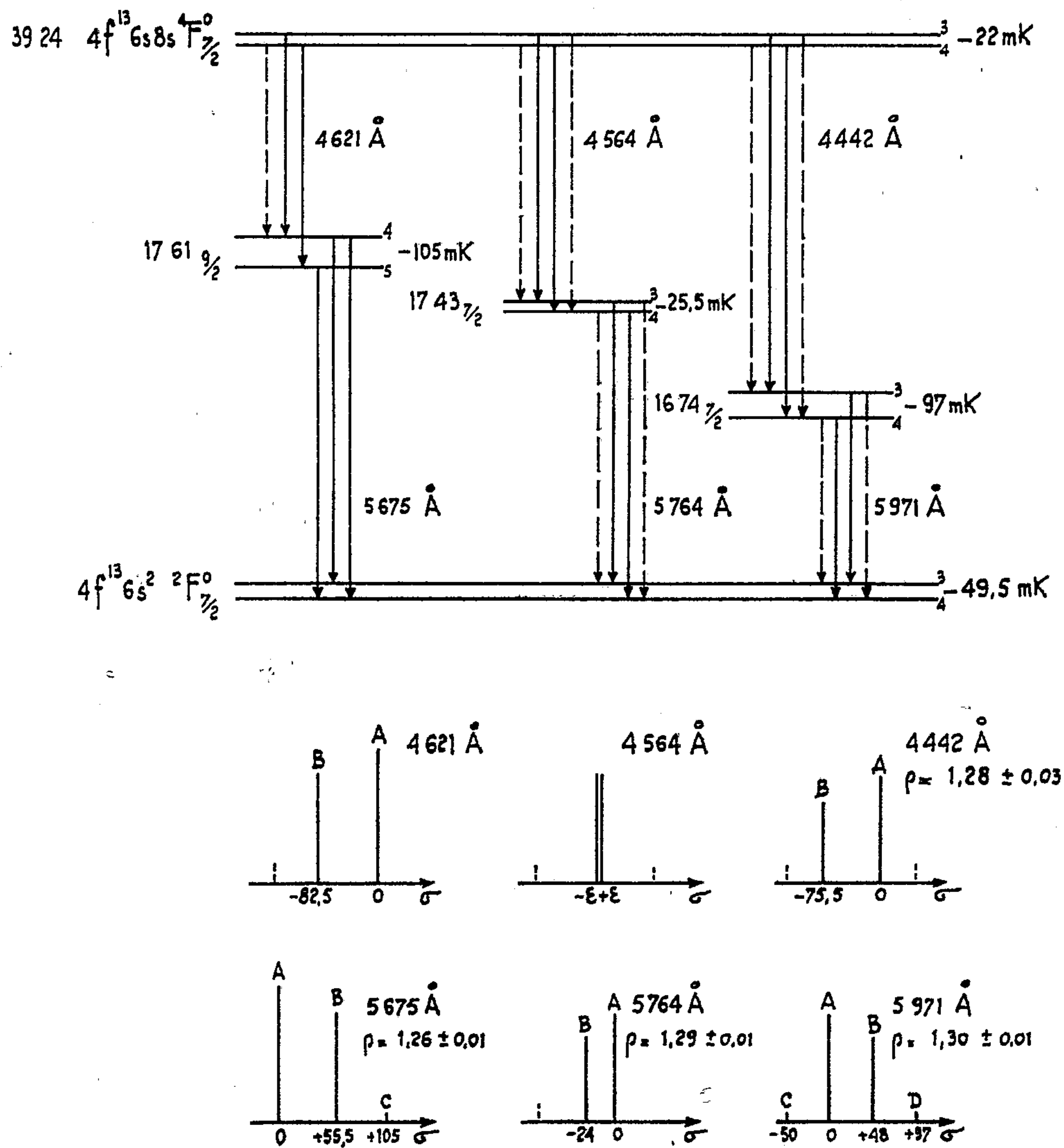
Fig. 1.

b. la variation du défaut quantique est de — 0,05, ce qui conduit à

$$n^*(6s) = 1{,}532, \qquad n^*(7s) = 2{,}756, \qquad n^*(8s) = 3{,}806,$$

soit une limite de 46 728 K.

— DETERMINATION DE $4f^{13}\,6s\,8s\ {}^4F^o_{7/2}$ —



NB : *Les composantes hyperfines indiquées en traits interrompus n'ont pas pu être observées.*

$\rho = \dfrac{I(A)}{I(B)}$

Fig. 2.

TABLEAU I.

σ (en K).	J.	δw (en mK).
16 742,2	7/2	− 98 ± 2
16 956,9	7/2	− 63 ± 2
17 343,3	7/2	− 25,5 ± 2
17 613,6	9/2	− 105 ± 1
17 752,6	5/2	− 24 ± 2
18 837,4	9/2	− 67,5 ± 1
19 548,7	5/2	− 6 ± 2
19 753,8	7/2	− 66,5 ± 2
21 120,8	7/2	− 51,5 ± 3
21 161,4	5/2	− 47 ± 3
21 737,7	9/2	− 54 ± 3
22 791,2	7/2	− 72 ± 2
22 929,7	5/2	− 47 ± 3
23 781,7	9/2	− 51 ± 3
23 873,2	7/2	− 52 ± 3
24 348,7	9/2	− 58 ± 4
24 418,0	5/2	− 59 ± 4

TABLEAU II.

σ (en K).	Classification.	δw (en mK).
32 217,1	$4f^{13}6s\,7s\,{}^4F^0_{9/2}$	− 160 ± 2
32 359,3	$4f^{13}6s\,7s\,{}^4F^0_{7/2}$	− 82 ± 2
32 479,3	$4f^{13}6s\,7s\,{}^4F^0_{5/2}$	+ 34,5 ± 2
39 089,5	$4f^{13}6s\,8s\,{}^4F^0_{9/2}$	− 135 ± 2
39 220,0	-	∼ − 100
39 244,5	$4f^{13}6s\,8s\,{}^4F^0_{7/2}$	− 22 ± 2
39 277,0	$4f^{13}6s\,8s\,{}^4F^0_{5/2}$	-
39 362,6	-	∼ − 100
39 742,0	-	-
40 763,9	-	∼ − 100

On peut donc admettre pour limite la valeur 46 900 ± 200 K, ce qui conduit à un potentiel d'ionisation : $V_i = 5{,}81 \pm 0{,}02$ eV.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) A. KING, *Astroph. J.*, 94, 1941, p. 226.

(2) W. F. MEGGERS, *Rev. Mod. Phys.*, 14, 1942, p. 96.

(3) R. CHABBAL et P. JACQUINOT, *Revue d'Optique*, 40, 1961, p. 4.

(4) H. SCHULER et TH. SCHMIDT, *Naturwissenschaften*, 22, 1934, p. 838.

(5) W. F. MEGGERS, C. H. CORLISS et B. F. SCRIBNER, *Tables of Spectral-Lines Intensities*, National Bureau of Standards, Monograph 32, Part I, 1961.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Mesure du pouvoir rotatoire magnétique* (*effet Faraday*) *des sels fondus aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Jerzy Zarzycki** et **Francis Naudin**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

On décrit un dispositif photoélectrique permettant la mesure de la constante de Verdet des sels fondus aux températures pouvant aller jusqu'à 1100°C. On donne en exemple la courbe de dispersion chromatique de la constante de Verdet du KCl fondu à 825°C.

L'étude de l'effet Faraday dans le cas des sels fondus aux températures élevées n'a fait l'objet jusqu'à présent d'aucune publication. Pourtant, la connaissance du pouvoir rotatoire magnétique jointe à celle d'autres grandeurs optiques comme la réfractivité doit aider à une meilleure compréhension de la structure de ces milieux liquides.

Pour mesurer dans les sels fondus aux températures élevées la constante de Verdet, caractéristique de l'effet Faraday, on a été amené à construire un appareillage spécial (*fig.* 1). L'échantillon est contenu dans un creuset en platine placé au centre d'un long solénoïde produisant un champ magnétique vertical, le rayon lumineux polarisé rectilignement traverse le liquide, est réfléchi par un miroir de platine placé au fond du creuset et retraverse le bain. La rotation θ du plan de polarisation produite par le champ magnétique est mesurée à l'aide d'un polarimètre photoélectrique qui sépare la lumière polarisée monochromatique du spectre continu de radiations émis par le sel fondu et le creuset. Pour séparer les parcours des rayons incident et réfléchi, le miroir est incliné d'un angle de 4°. H désignant la composante axiale du champ magnétique et e la profondeur du bain au point d'incidence, la constante de Verdet est dans ces conditions : $V = \theta/2He$. On mesure e avec une pointe de palpage en platine qu'on amène successivement en contact avec la surface libre du liquide et le miroir.

Les caractéristiques de la bobine produisant le champ magnétique sont : longueur, 400 mm ; diamètre extérieur, 300 mm ; diamètre intérieur, 100 mm ; nombre de spires, 4 200. La bobine est alimentée en courant continu obtenu par redressement et stabilisation à mieux de 0,5 % d'un courant alternatif triphasé, et comporte un circuit d'eau de refroidissement. Le champ magnétique maximal utilisable est 2 500 gauss, uniformisé à mieux de 1 % dans une région centrale de 100 mm de longueur et de 30 mm de diamètre, grâce à un dispositif électronique stabilisant qui permet d'éviter à la fois les fluctuations subites du champ et les dérives lentes dues à l'échauffement de la bobine. L'homogénéité spatiale du champ a été vérifiée à l'aide d'un gaussmètre à effet Hall et également en mesurant l'effet Faraday d'un échantillon de CS_2 contenu dans une petite cuve exploratrice. La mesure du champ est obtenue par étalonnage de l'appareil

au moyen d'eau dont la constante de Verdet est donnée par les tables (V = 13,08 . 10^{-3} mn . $gauss^{-1}$. cm^{-1} à 20°C pour la longueur d'onde 0,5893 μ).

Un four électrique tubulaire entouré d'une chemise d'eau est placé au centre de la bobine. Ses enroulements sont en Kanthal A et lui assurent une température utilisable de 1100°C. Le four contient un creuset de platine

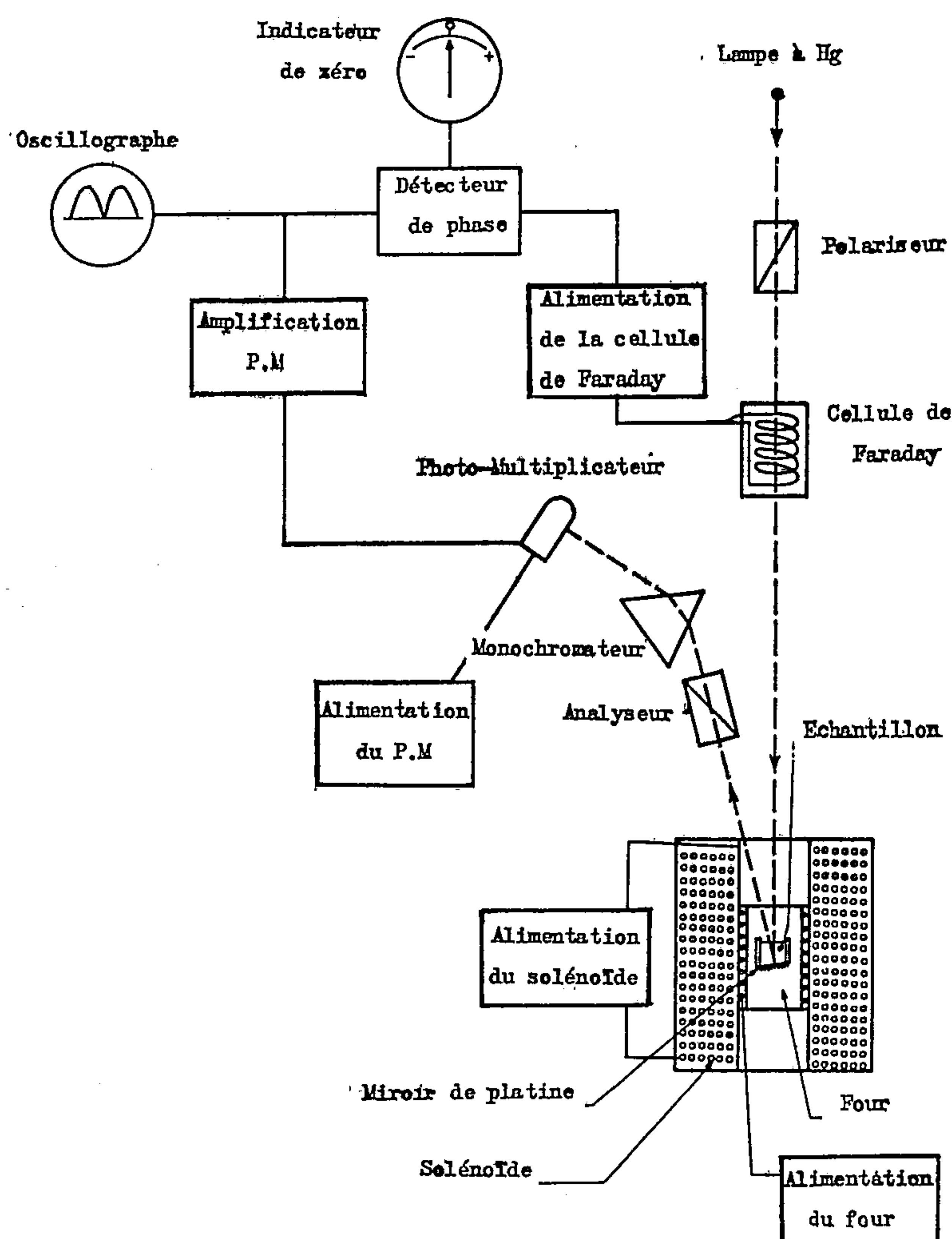


Fig. 1. — Schéma du polarimètre électronique.

de 25 mm de diamètre rempli de sel fondu. La température est mesurée avec un thermocouple Pt-Pt.Rh 10 %, elle est constante à ± 5°C verticalement et ± 3°C radialement. L'ensemble four-creuset est introduit par la base de la bobine et est orientable par des vis calantes par rapport au rayon lumineux incident vertical.

Un polarimètre photoélectrique a été construit suivant la conception de Gillham ([1]). Le principe de l'analyseur à pénombre utilisé dans les polarimètres optiques visuels (*fig.* 2 *a*) est remplacé ici par un système

séquentiel (*fig.* 2 *b*). Au lieu de conserver l'angle de pénombre fixe comme dans les polarimètres classiques et d'amener l'égalité d'éclairement des deux plages contiguës en tournant l'analyseur, on fait osciller le plan de polarisation à une fréquence de 50 Hz et l'on enregistre la réponse du photomultiplicateur. Pour une position quelconque de l'analyseur cette

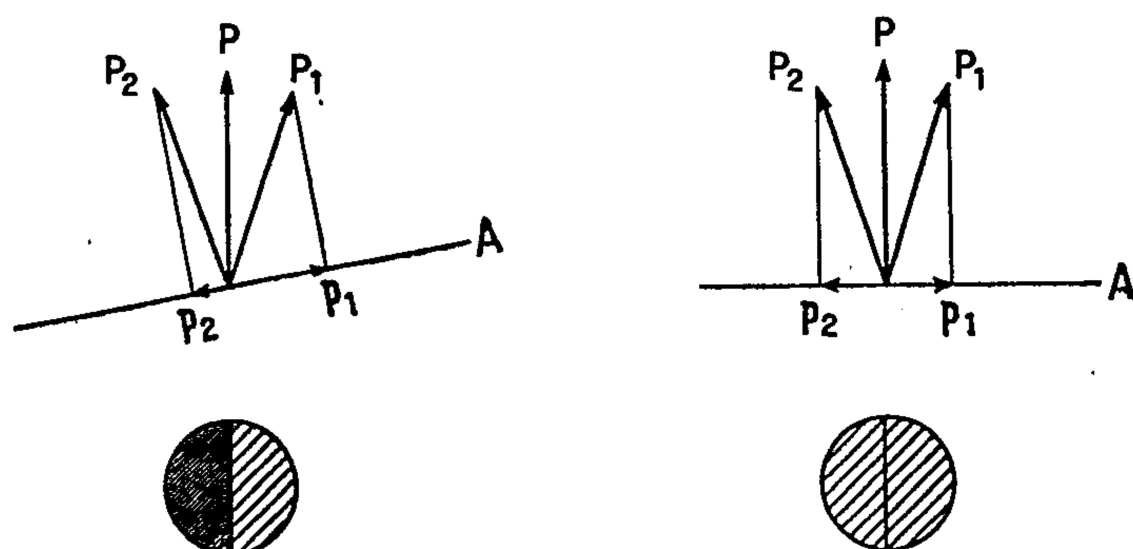


Fig. 2 *a*. — Polarimètre visuel à pénombre.

courbe se compose d'une alternance de pics d'amplitudes I_1 et I_2 inégales correspondant aux composantes extrêmes p_1 et p_2. Lorsque l'analyseur occupe une position en extinction avec la position moyenne du plan de

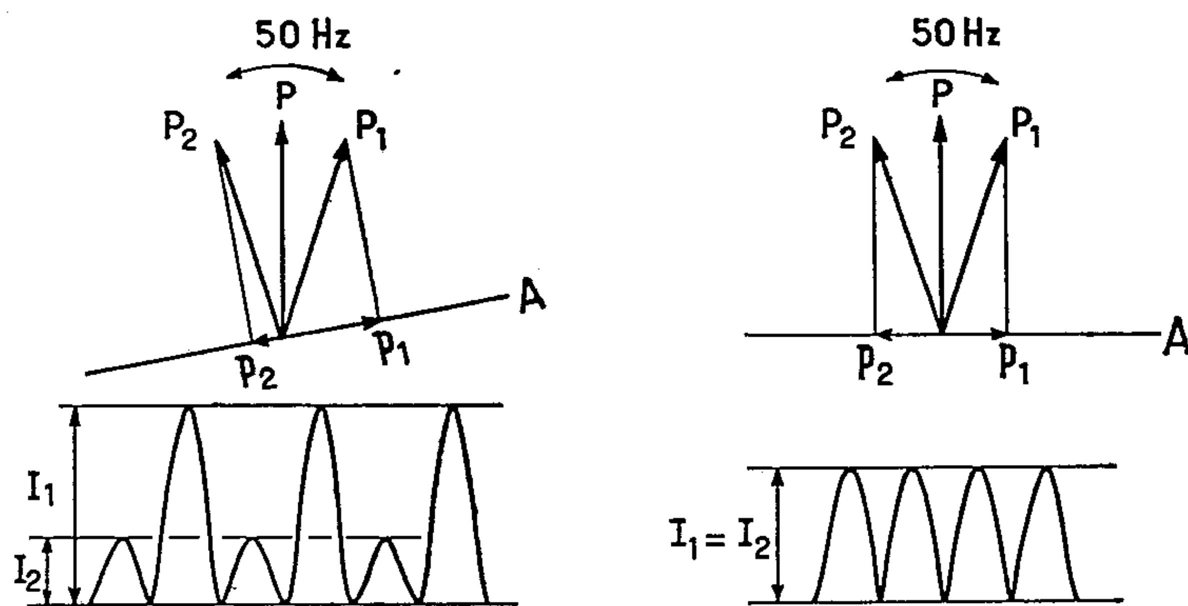


Fig. 2 *b*. — Polarimètre photoélectrique séquentiel.

polarisation, les pics deviennent tous égaux en amplitude et se succèdent à une fréquence double (100 Hz). L'oscillation du plan de polarisation est obtenue en plaçant sur le parcours du rayon incident une cuve remplie d'eau au centre d'un petit solénoïde alimenté en courant alternatif 50 Hz. Pour augmenter la précision sur les comparaisons de I_1 et I_2, le signal d'erreur est amplifié et envoyé dans un détecteur de phase et un indicateur de zéro.

La source de lumière est une lampe à mercure à haute pression alimentée en courant continu qui permet de travailler entre 0,3 et 0,6 μ; le pola-

riseur et l'analyseur sont des Glazebrook collés au glucose, le polariseur est monté sur un cercle gradué donnant 0°,01. Entre l'analyseur et le photomultiplicateur se trouve intercalé un monochromateur à prisme.

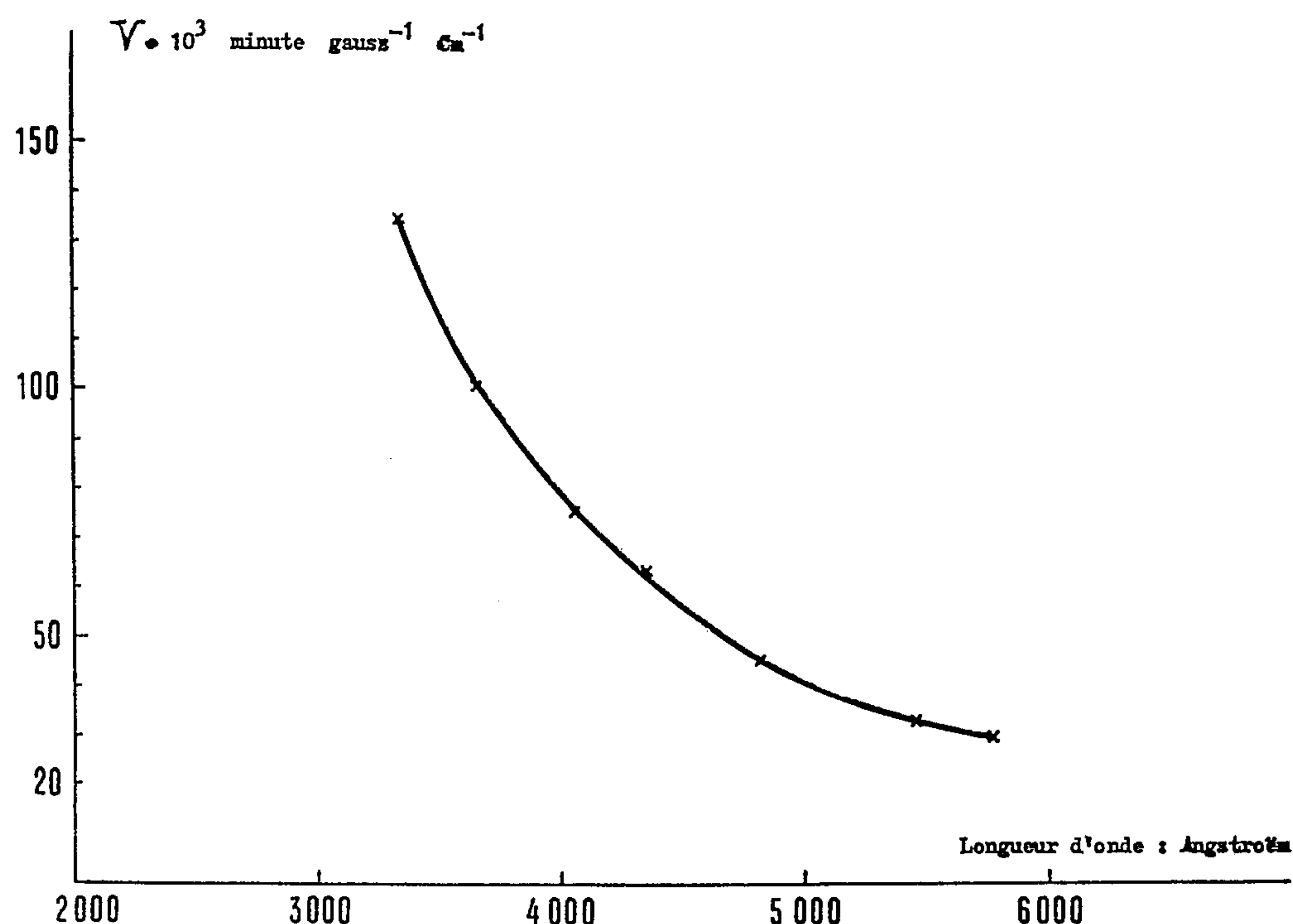


Fig. 3. — Constante de Verdet du KCl fondu à 825°C.

La figure 3 donne l'exemple d'une courbe de dispersion de la constante de Verdet du KCl fondu à 825°C mesurée à l'aide de cet appareillage.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) E. J. GILLHAM, *J. Sc. Instrum.*, 34, n° 11, 1957, p. 435.

(Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain, 52, boulevard de la Villette, Paris, 19e.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Variation de l'écart quadratique moyen du spectre de fréquence des diamètres de cristaux au cours de l'accrochage des joints aux pores d'un agrégat polycristallin de ferrite.* Note (*) de M. **Max Paulus**, transmise par M. Louis Néel.

On montre que l'arrêt de la migration des joints de cristaux d'un agrégat par des pores entraîne une diminution de l'écart quadratique moyen. Ce dernier reprend sa valeur initiale quand les joints ne sont plus bloqués et recommencent leur migration.

Nous avons montré ([1]) que, dans les ferrites de Mn-Zn et de Ni-Zn, tant que les pores sont répartis aux joints des cristaux, il est possible de calculer la valeur limite $\bar{\bar{d}}_{\rm lim}$ que peut atteindre la médiane des diamètres spatiaux de cristaux $\bar{\bar{d}}$. La relation que nous avons donnée pour le calcul de $\bar{\bar{d}}_{\rm lim}$ est établie en introduisant un rayon de courbure de joint de cristaux relatif à l'ensemble des cristaux. Ce rayon de courbure a été calculé en se basant sur la similitude de distribution des formes et des diamètres des cristaux ([2]).

Dans un agrégat homogène ([3]), l'arrêt de la croissance des cristaux affecte d'abord les ensembles ([4]) de gros cristaux. D'autre part, par suite des interactions entre cristaux, la répartition logarithmonormale des diamètres de cristaux se conserve. L'écart quadratique moyen ([3]) σ doit donc diminuer quand la médiane des diamètres de cristaux $\bar{\bar{d}}$ tend vers sa valeur limite $d_{\rm lim}$. Le schéma de la figure 1*a* explique la diminution de l'écart quadratique moyen, en fonction de la médiane des diamètres de cristaux, par la rotation de la droite de Henry ([3]) autour du point représentant les plus gros cristaux (au seuil de vraisemblance de 0,997) dont la croissance est arrêtée. Le diamètre $\bar{\bar{d}}_{\rm max}$ de ces cristaux correspond aussi aux plus gros cristaux d'un agrégat de même porosité, dont la médiane des diamètres $\bar{\bar{d}}$ aurait atteint la valeur limite $\bar{\bar{d}}_{\rm lim}$.

Au seuil de 0,997 et pour chaque densité, nous avons

$$z_{\rm max} = \bar{\bar{z}}_{\rm lim} + 3\sigma_{\rm lim} = \bar{\bar{z}} + 3\sigma,$$

$z = 10 \log d/d_0$ en décibels;
$d_0 = 1\ \mu$;
$\sigma_{\rm lim}$ en décibels, écart quadratique moyen limite des diamètres de cristaux de l'agrégat quand la migration des joints est complètement arrêtée.

$\bar{\bar{z}}_{\rm lim}$ étant une fonction croissante de la densité ([1]) le point représentatif des premiers cristaux directement bloqués du schéma 1 *a* doit se déplacer, en abscisse, avec $\bar{\bar{d}}_{\rm lim}$ quand la densité augmente. En fait, le nombre de

cristaux dont la migration des joints est directement bloquée par les pores, croît quand σ tend vers zéro; les joints des autres cristaux n'étant bloqués que par interaction mutuelle. Le point figuratif, sur le schéma 1 *a*,

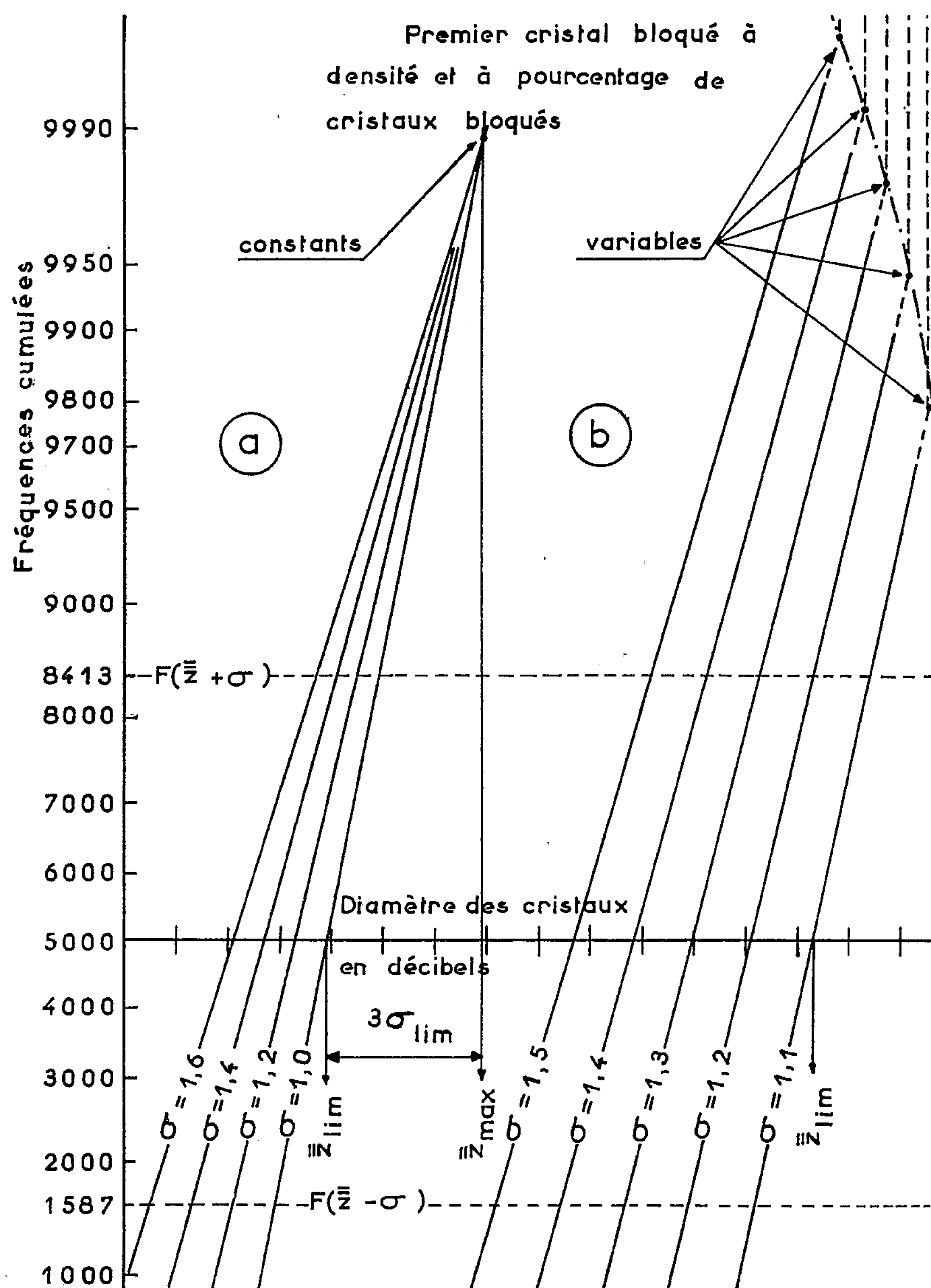


Fig. 1. — Représentation schématique de la variation de l'écart quadratique moyen (σ), par le déplacement de la droite de Henry quand la médiane des diamètres de cristaux tend vers sa valeur limite.

des premiers cristaux bloqués doit donc aussi s'abaisser quand σ décroît. Dans ces conditions, le schéma de la figure 1 *a* doit être remplacé par le schéma de la figure 1 *b*, qui rend bien compte de la variation de l'écart

quadratique moyen σ dans les ferrites de Mn-Zn et de Ni-Zn, en fonction de la médiane $(\bar{\bar{d}})$ quand $\bar{\bar{d}} \to \bar{\bar{d}}_{\text{lim}}$ (*fig.* 2 et 3). Sur la figure 2 relative au ferrite de Mn-Zn, le minimum de σ correspond à la valeur de $\bar{\bar{d}}_{\text{lim}}$ calculée [1] et au palier de croissance observé [2].

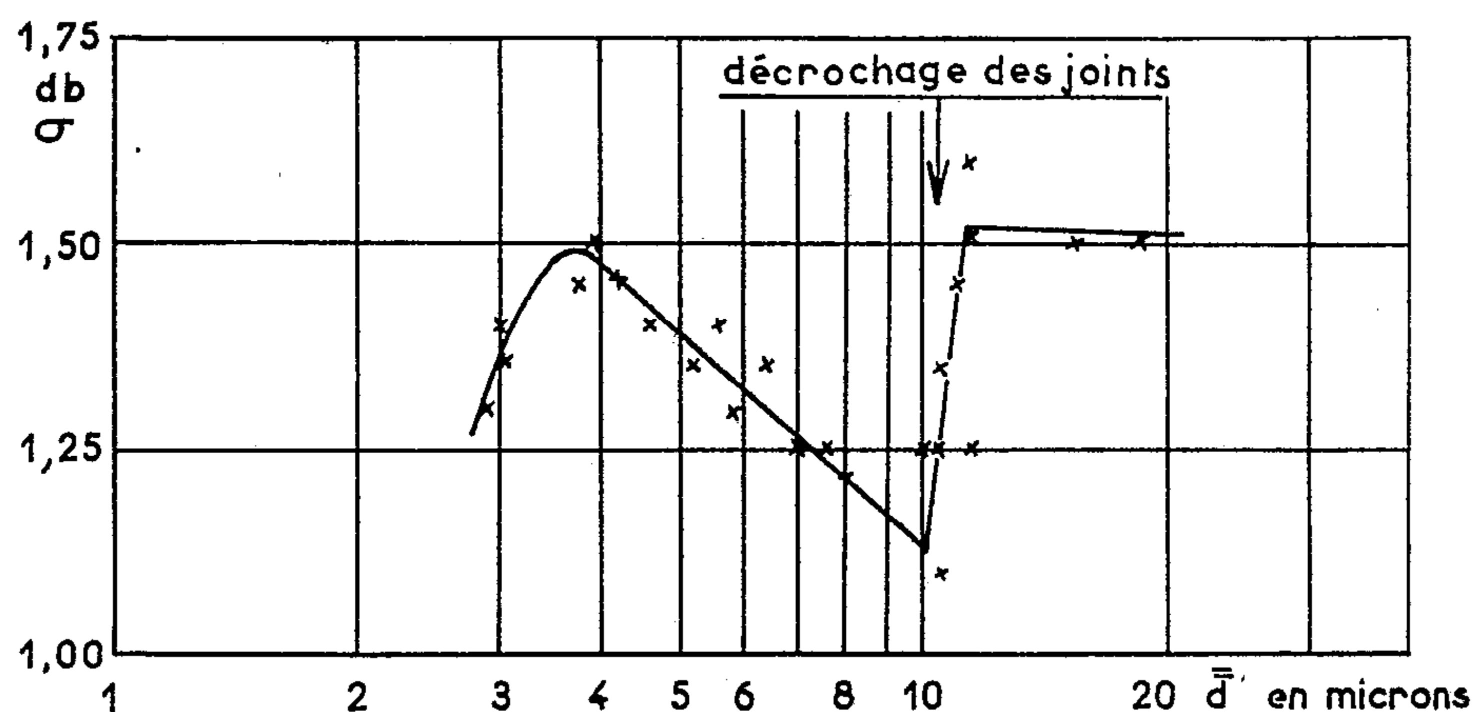


Fig. 2. — Ferrite de Mn-Zn fritté à différentes températures : 1 125°C ≦ θ ≦ 1 425°C, pendant un temps variant de 1 à 30 h. Écart quadratique moyen σ (en décibels), en fonction de la médiane $\bar{\bar{d}}$ des diamètres de cristaux.

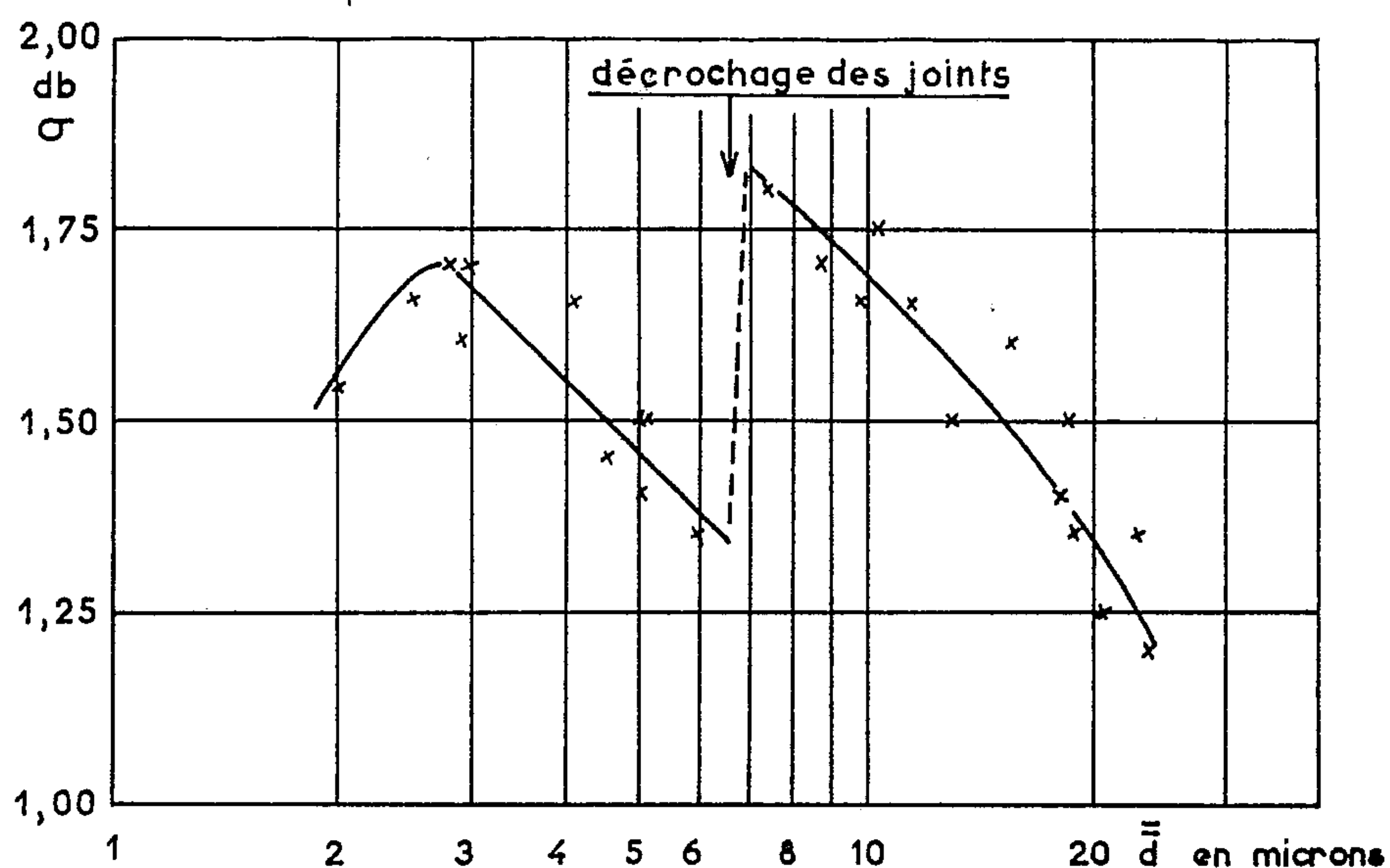


Fig. 3. — Ferrite de Ni-Zn fritté à différentes températures : 1 125°C ≦ θ ≦ 1 425°C, pendant un temps variant de 1 à 30 h. Écart quadratique moyen σ (en décibels), en fonction de la médiane $\bar{\bar{d}}$ des diamètres de cristaux.

Il semble bien, d'après nos diverses observations, tant sur les ferrites que sur quelques métaux et alliages, que l'écart quadratique moyen des diamètres de cristaux d'un agrégat polycristallin ne puisse s'abaisser

au-dessous de $\simeq$ 1,1 dB; cette valeur limite σ_{lim} n'étant atteinte que lorsque la croissance des cristaux est complètement bloquée.

Quand les joints se décrochent des pores et que leur migration redevient libre, l'écart quadratique moyen reprend sa valeur initiale. Dans le cas du ferrite de Ni-Zn le décrochement a lieu avant d'atteindre la valeur limite calculée de la médiane $\overset{=}{d}_{\text{lim}} \simeq 8$ à 9 μ. On remarque (*fig.* 3) que σ n'a pas, lui aussi, atteint sa valeur limite $\simeq$ 1,1 dB. Nous confirmons ainsi notre hypothèse [1], que, dans les ferrites de Ni-Zn, l'absence du palier de croissance pour la valeur $\overset{=}{d}_{\text{lim}}$ calculée est due au décrochage des joints avant que la médiane atteigne cette valeur.

Au-delà de 8 à 10 μ, l'écart quadratique moyen s'abaisse de nouveau (*fig.* 3), car la porosité augmente par suite de la condensation de lacunes provenant de la formation de défauts de Schottky par perte d'oxygène et de zinc. Parallèlement, on observe un ralentissement de la vitesse de croissance des cristaux [2] dès que l'écart quadratique moyen est suffisamment petit $\simeq$ 1,2 dB.

L'accroissement de l'écart quadratique moyen en fonction de la médiane, pour $\overset{=}{d} \lesssim 4$ μ dans les ferrites de Mn-Zn (*fig.* 2) et pour $\overset{=}{d} \lesssim 3$ μ dans les ferrites de Ni-Zn (*fig.* 3) provient de la grande vitesse de densification observée au début du frittage [1], $\overset{=}{d}_{\text{lim}}$ augmentant plus rapidement que la médiane.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) M. Paulus, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2588.

(2) M. Paulus, *Physica Status Solidi*, 2, 1962, p. 1181-1194.

(3) M. Paulus, *Métaux Corrosion et Industrie*, 1962 (sous presse).

(4) Un gros cristal ne peut pas être isolé, car il y aurait croissance exagérée de ce cristal et formation d'un agrégat hétérogène.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Étude des figures de corrosion fournies par les limites des domaines ferroélectriques du sulfate de glycocolle.* Note (*) de

Mlle **Lucienne Taurel** et M. **Michel Eimer**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons poursuivi ([1]) l'étude des figures de corrosion que le sulfate de glycocolle fournit par polissage doux sur une étoffe imprégnée d'eau. Nous nous proposons de décrire les observations que nous avons pu faire sur des cristaux dont la croissance a eu lieu au-dessous du point de transition et qui n'ont été soumis à l'action d'aucun champ électrique.

On observe alors de gros domaines. La forme la plus simple ressemble à un ellipsoïde allongé dont le grand axe est parallèle à l'axe ferroélectrique OY. Dans les cas plus complexes tout se passe comme si l'on avait affaire à une association plus ou moins poussée de formes simples.

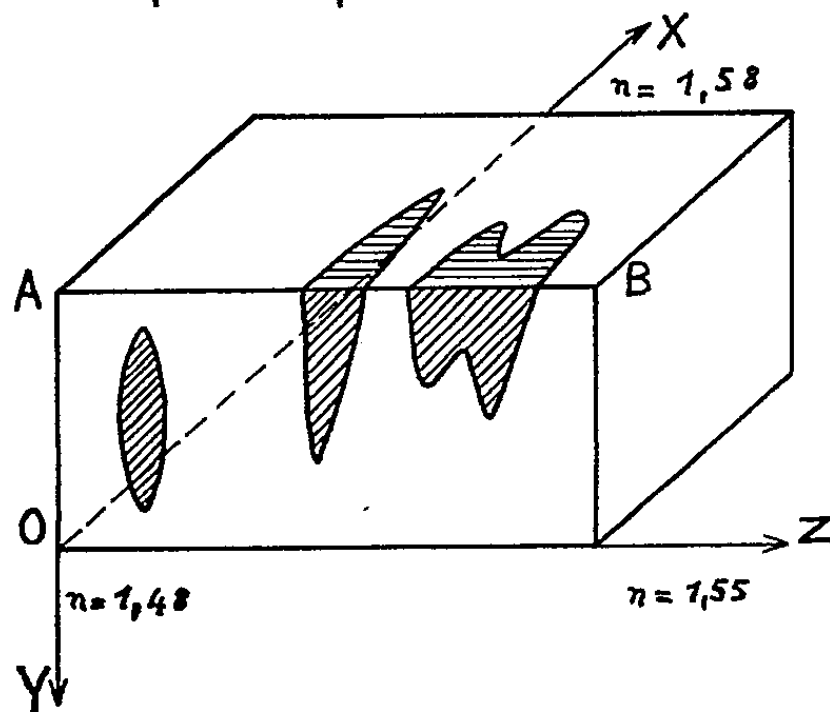


Fig. 1. — Disposition des domaines ferroélectriques.

La figure 2 représente les figures de corrosion au voisinage de l'arête AB; elle montre la correspondance entre les figures de corrosion dans les plans YOZ et XOZ. On observe donc bien dans le plan YOZ les limites de domaines ferroélectriques et ceci justifie le schéma de la figure 1.

Ces limites présentent une structure fine. Des polissages successifs montrent que les points de corrosion profonde correspondent à des défauts linéaires, et nous pensons qu'ils mettent en évidence la section de lignes de dislocation par le plan YOZ. La distance moyenne de deux points de corrosion consécutifs est de l'ordre de 2 μ.

Deux droites de corrosion aboutissent à chaque point de corrosion profonde. Elles font avec l'axe binaire OY des angles sensiblement constants,

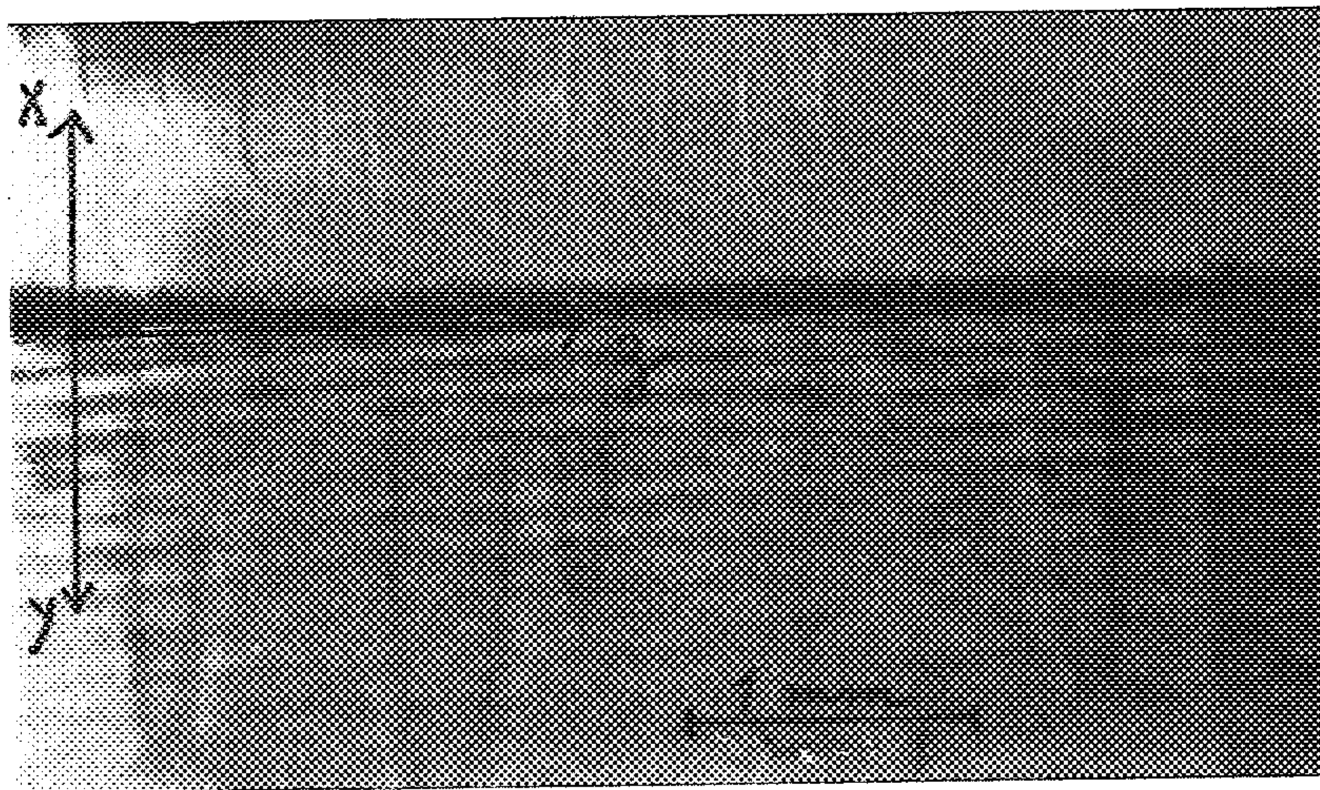


Fig. 2. — Figures de corrosion au voisinage de l'arête AB.

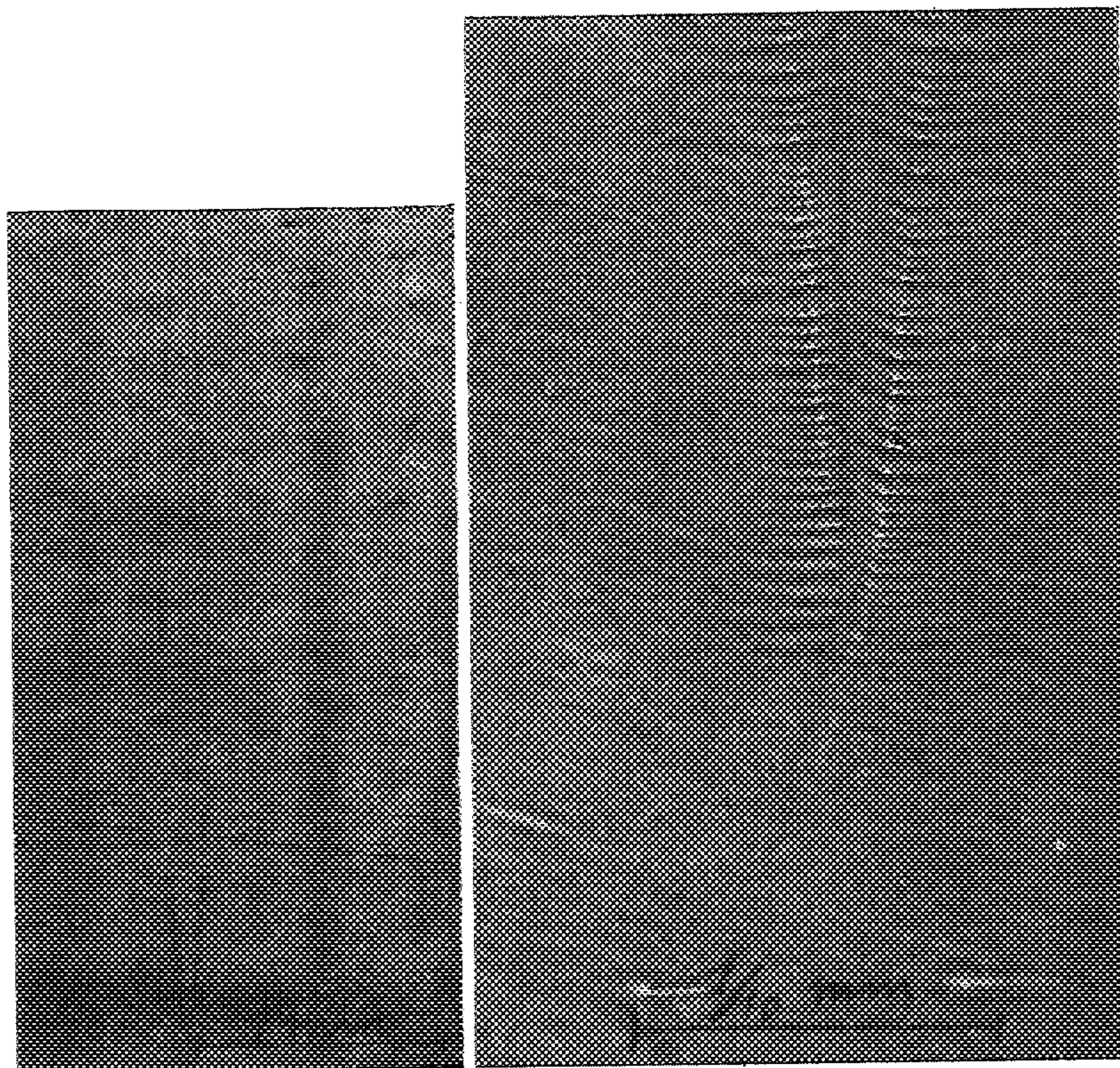


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3 et 4. — Structure fine d'une figure de corrosion dans le plan YOZ.

respectivement égaux à environ 85 et 70°, quelle que soit la courbure de la limite du domaine.

Les deux bords d'un domaine de forme simple contiennent des figures de corrosion symétriques l'une de l'autre par rapport à l'axe binaire (*fig.* 5).

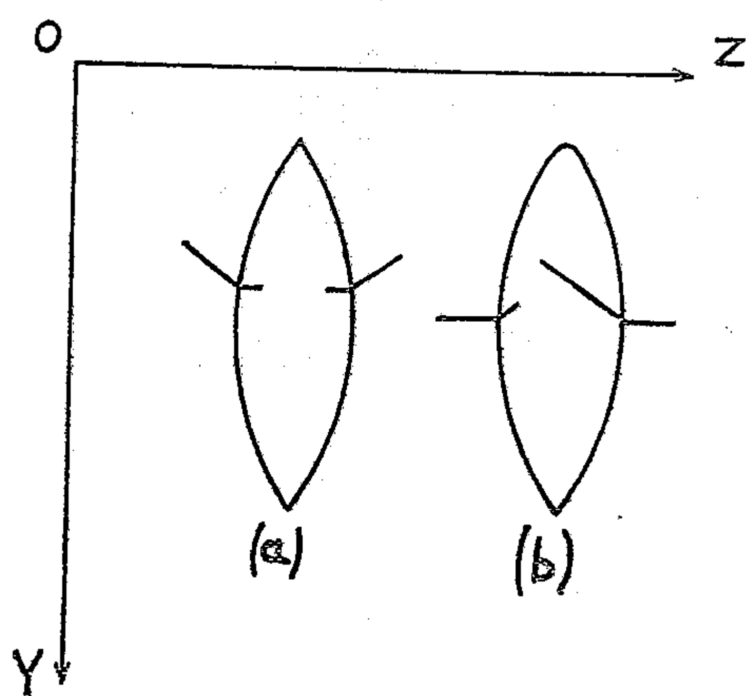


Fig 5.

Quelle que soit l'origine des droites de corrosion, qu'il est difficile, en raison de la configuration 5 *b*, d'attribuer à des plans de glissement, il est certain que les limites de domaines contiennent des boucles de dislocation;

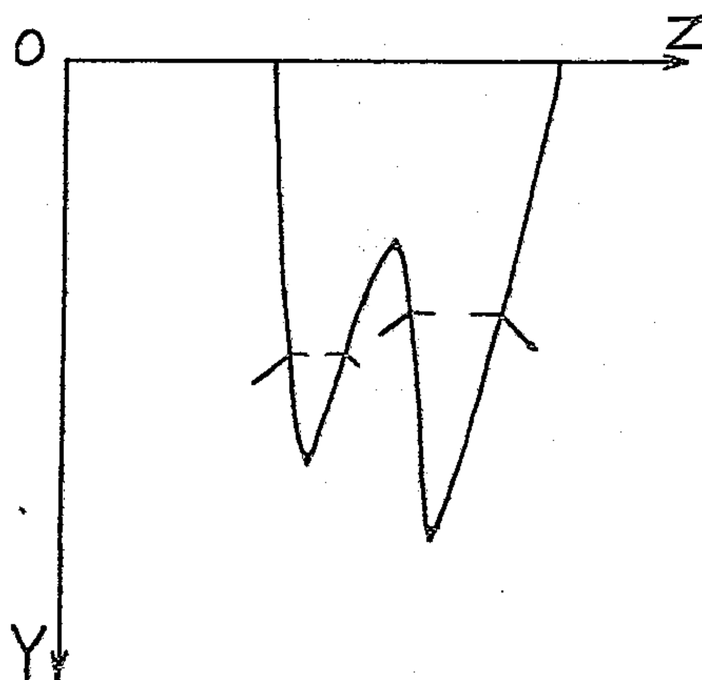


Fig. 6.

les dimensions de la maille élémentaire suggèrent que leur vecteur de Burgers est vraisemblablement parallèle à Oz.

Dans le cas de domaines plus complexes, les bords en regard de deux pointes consécutives portent des droites de corrosion symétriques par rapport à l'axe binaire, ce qui conduit à penser que la lente évolution des domaines au cours du temps est liée à l'interaction de ces dislocations de signes opposés.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) L. Taurel et P. Lauginie, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2511.

[*Laboratoire de Physique Cristalline,*
Faculté des Sciences de Paris,
Centre d'Orsay (*Seine et Oise*).]

SPECTROGRAPHIE CRISTALLINE. — *Spectre d'absorption du ferrite d'erbium à structure grenat dans le proche infrarouge.* Note (*) de M. **Bernard Dreyfus**, Mmes **Janine Verdone-Thuillier** et **Madeleine Veyssié-Counillon**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs ont étudié l'absorption de l'ion Er^{3+} dans le ferrite à structure grenat, vers 6 500 cm^{-1}. Ils en déduisent un rapport $\bar{r}^6/\bar{r}^4$ largement supérieur à la valeur calculée dans une approximation hydrogénoïde.

Nous avons étudié l'absorption d'une lame monocristalline du ferrite d'erbium $5Fe_2O_3$, $3Er_2O_3$, dans le proche infrarouge, à 300, 77, 20 et 4,2° K, la résolution étant de 5 cm^{-1}. Le spectre, encore très complexe à 77° K, se simplifie considérablement à plus basse température (*fig.* 1 et 2); les raies s'affinent, et, surtout, un grand nombre d'entre elles disparaissent progressivement. À 4,2°K on distingue 12 raies (dont deux doublets non résolus) séparées en deux groupes A et B.

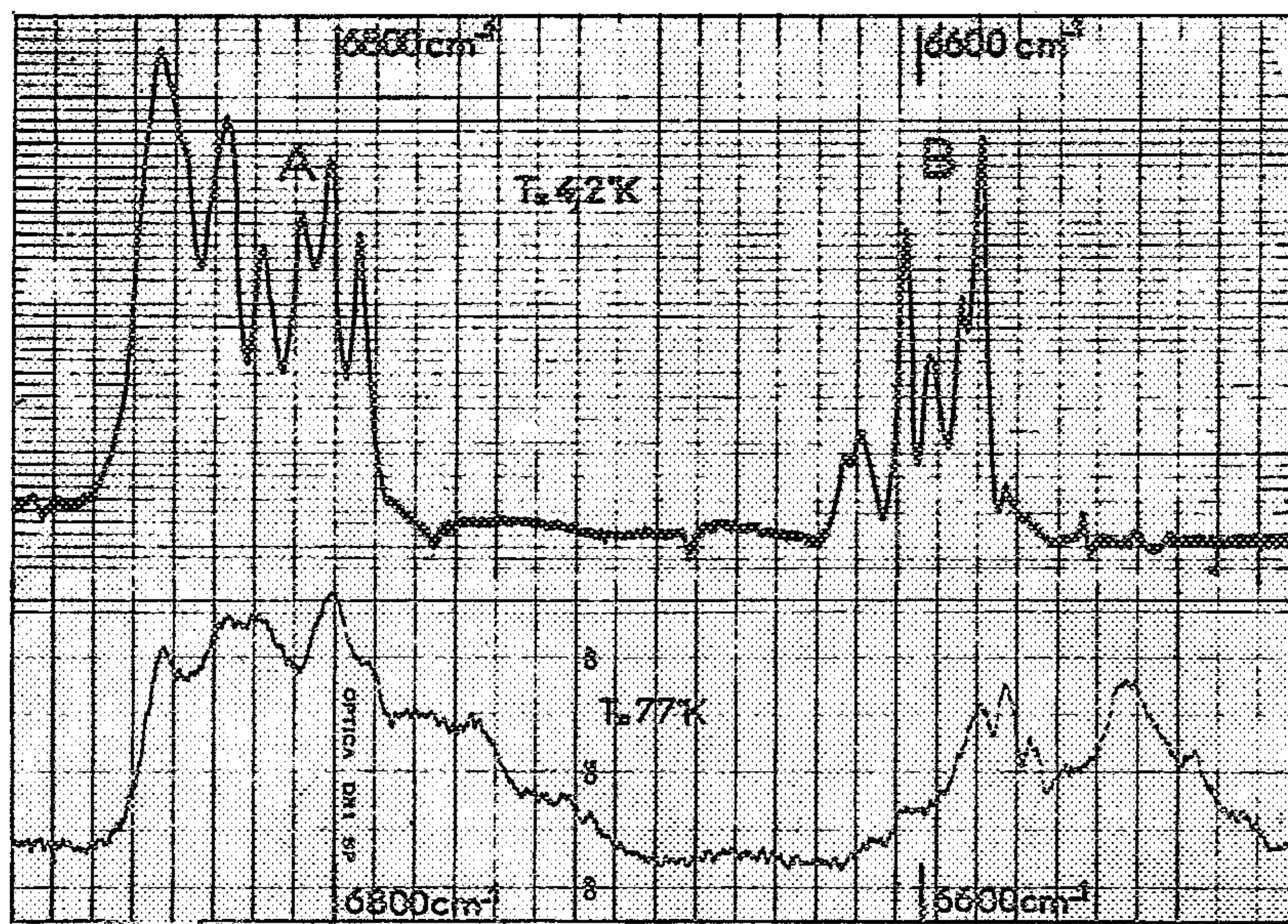


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Hélium liquide.
Fig. 2. — Azote liquide.

Ce spectre correspond à la transition de l'ion libre $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, ($^4I_{15/2}$ état fondamental de Er^{3+}). Dans le cristal étudié, la dégénérescence d'ordre ($2J + 1$) des états de l'ion libre est totalement levée, sous l'influence du champ cristallin, de symétrie peu élevée au niveau de l'ion terre rare, et du champ moléculaire lié à la structure ferrimagnétique (1). D'après les

résultats de Tinkham [3], confirmés par Meyer et al. [5], les deux niveaux les plus bas de l'état J = 15/2 sont distants de 20 cm^{-1}. A 4,2°K, on peut donc supposer que les raies du spectre correspondent aux transitions du niveau le plus bas de l'état fondamental aux 14 sous-niveaux de l'état excité.

Pour interpréter la décomposition du niveau J = 13/2 ainsi observée, nous avons calculé l'effet du champ cristallin sur cet état, ce qui donne au maximum sept doublets; le champ moléculaire sera traité comme une perturbation, son action levant la dégénérescence de Kramers, sans toutefois affecter notablement la disposition des niveaux.

Du développement en série de fonctions sphériques du potentiel cristallin vu par un électron $4f$ de coordonnées r, θ, φ nous n'avons conservé que les termes du 4e et 6e ordre, sous la forme [4]

$$V = V_0 - q\frac{\bar{r}^4}{d^5}\sqrt{\frac{4\pi}{9}}\,\frac{28}{9}\left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}}\cos 4\alpha\,(Y_4^4 + Y_4^{-4})\right] + q\frac{\bar{r}^6}{d^7}\sqrt{\frac{4\pi}{13}}\,\frac{16}{9}\left[Y_6^0 - \sqrt{\frac{7}{2}}\cos 4\alpha\,(Y_6^4 + Y_6^{-4})\right],$$

ce qui correspondrait à la structure suivante : les huit ions plus proches voisins, ions oxygène, de charge q, sont aux sommets d'un cube, centré sur l'ion terre rare, et déformé par torsion d'un angle $\pm\alpha$ autour d'un axe quaternaire (d représente la distance $O^{2-}Er^{+3}$). Cette approximation, tout en limitant le nombre des paramètres inconnus dans V, reste très proche de la structure déduite par diffraction neutronique, pour un angle $\alpha \# \pi/16$ [5].

L'Hamiltonien de champ cristallin peut alors s'écrire :

$$H = a_4\frac{\bar{r}^4}{d^5}H_4 + a_6\frac{\bar{r}^6}{d^7}H_6.$$

Les éléments de matrice de H_4 et H_6 dans la base $|\,J, J_z\rangle$ pour J = 13/2 se calculent par la méthode des polynomes [6]; a_4 et a_6 sont des facteurs numériques; quant à $\bar{r}^4$ et $\bar{r}^6$, on ne les connaît que par différentes approximations qui demandent à être vérifiées par l'expérience. Par exemple, pour une fonction d'onde hydrogénoïde, avec $Z^* = 34$ [7], $\bar{r}^4 = 0{,}14\,a_0^4$, $\bar{r}^6 = 0{,}09\,a_0^6$, a_0 étant le rayon de l'orbite de Bohr.

La figure 3 donne le diagramme des valeurs propres de H en fonction du paramètre $t = \bar{r}^6/\bar{r}^4 d^2$, t variant de 0 à 1,8 [8] (t = 0,03 dans l'approximation hydrogénoïde). Pour comparer ce schéma à nos résultats expérimentaux, nous avons regroupé les raies d'absorption observées en sept doublets. L'accord (*fig.* 4) entre ce diagramme et le diagramme calculé est satisfaisant quant à la disposition respective des groupes A et B, pour les valeurs de t comprises entre 0,5-0,6 et 1,15-1,4. Il serait vain dans la limite de nos approximations, d'essayer de lever cette indétermination en

ajustant de façon plus précise la structure interne de chaque groupe, les écarts entre niveaux devenant alors comparables à l'énergie d'échange. Une étude complémentaire sur le gallate d'erbium, paramagnétique, est en cours. Nous pouvons, dès à présent, noter la valeur relativement

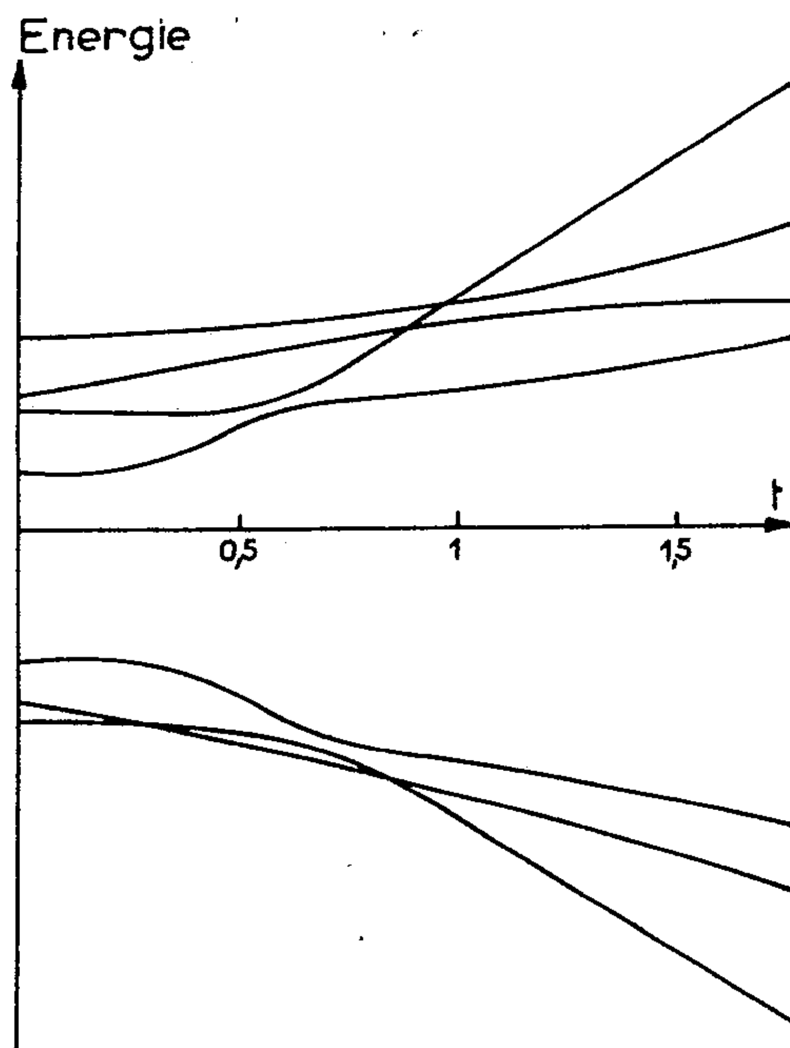


Fig. 3

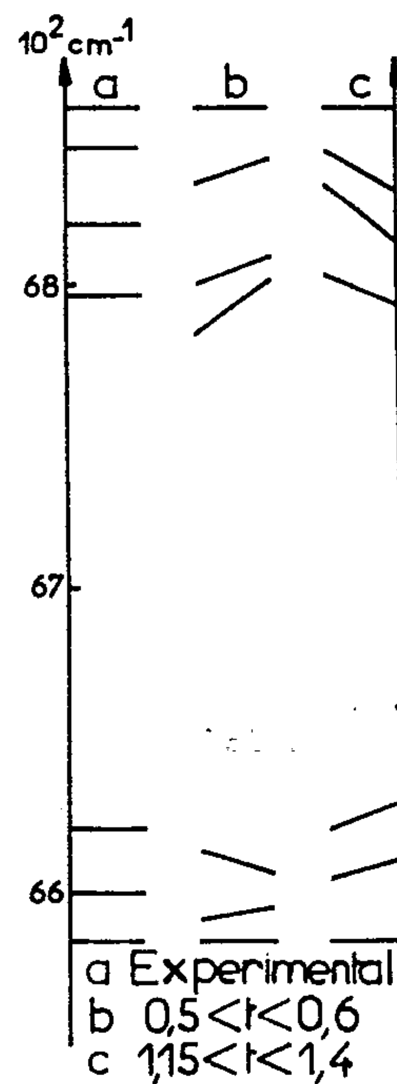


Fig 4

importante de $\bar{r}^6/\bar{r}^4$ (de 40 à 20 fois plus grande que dans l'approximation hydrogénoïde). Ce résultat est à rapprocher des conclusions de Trammell ([9]). Il serait intéressant de comparer cette détermination expérimentale aux résultats de calculs plus élaborés de fonction d'onde $4f$.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

([1]) R. PAUTHENET, *Thèse*, Grenoble, 1957.
([2]) M. TINKHAM, *J. Appl. Phys.*, Suppl. au vol. 33, 1962, p. 1248.
([3]) A. B. HARRIS et H. MEYER, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 101.
([4]) Y. AYANT et J. THOMAS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1955.
([5]) F. BERTHAUT, Communication particulière.
([6]) Y. AYANT et J. ROSSET, *Ann. Inst. Fourier*, 10, 1960, p. 459.
([7]) R. BENOÎT et P. BLUM, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2428.; R. ALEONARD et R. PAUTHENET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2727.
([8]) Valeurs tabulées au Laboratoire de Calcul de la Faculté des Sciences de Grenoble.
([9]) G. T. TRAMMELL, *J. Appl. Phys.*, Suppl. au vol. 31, 1960, p. 3626.

(*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures*, B. P. 319, *Grenoble.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Calcul de la diffusion multiple au moyen des sommes de différences secondes des flèches mesurées sur des trajectoires, dans les émulsions nucléaires.* Note (*) de M. **Tsai-Chü**, Mlle **Jeannine Fitan** et Mme **Denise Schune-Boisble**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La méthode des sommes de deux différences secondes a été étudiée et comparée avec la méthode habituelle au moyen de plus de 5 000 cellules, sur des traces d'électrons.

La comparaison entre la méthode des sommes et la méthode habituelle a été réalisée grâce aux mesures effectuées sur des traces d'électrons de choc [1] trouvés dans un paquet d'émulsion G_5 exposé à un faisceau de protons de 26 GeV. Plus de 5 000 flèches ont été mesurées sur sept traces d'électrons; la petite cellule est de 25 μ pour les électrons ayant une énergie supérieure à 100 MeV et elle est de 10 μ pour ceux dont l'énergie est inférieure à 50 MeV. Les électrons ayant la propriété de perdre leur énergie par rayonnement, il est nécessaire de pouvoir déterminer leur énergie à l'aide des mesures effectuées à partir du point d'émission sur une petite longueur. Les calculs de la diffusion multiple ont pu être faits comme d'habitude au moyen des valeurs absolues de d_i et $d_i + d_{i+1}$ et après élimination des grandes valeurs de $d_i + d_{i+1}$ supérieures à quatre fois la moyenne, la diffusion multiple et le bruit de fond ayant chacun une distribution presque gaussienne. Il en est de même pour la différence seconde et pour la somme et la différence de celle-ci. En effet, on a trouvé [2] : $\overline{d_i^2} = (\pi/2)(\bar{d_i})^2$, le même rapport existe entre les quantités gaussiennes. Les relations (1), (2) et (3) :

$$(1)\qquad \overline{d_i^2} = c^2 s^3 + e^2,$$

$$(2)\qquad \overline{(d_i - d_{i+1})^2} = 2\overline{d_i^2} - \overline{2 d_i d_{i+1}} = \frac{3}{2} c^2 s^3 + \frac{10}{3} e^2,$$

$$(3)\qquad \overline{(d_i + d_{i+1})^2} = 2\overline{d_i^2} + \overline{2 d_i d_{i+1}} = \frac{5}{2} c^2 s^3 + \frac{2}{3} e^2,$$

divisées par le facteur $\pi/2$ restent donc valables en valeur absolue. L'élimination du bruit de fond se fait entre les cellules simples (s) et doubles ($2s$) en supposant que le bruit de fond est indépendant de la longueur de cellule alors que la constante de diffusion varie avec la longueur de cellule. Les résultats obtenus par des éliminations entre les cellules s et $2s$, $2s$ et $4s$, $4s$ et $8s$ pour les différentes traces sont donnés dans le tableau I. Les erreurs sur les valeurs de $p\beta c$ ont été déduites des erreurs statistiques provenant des différences secondes des cellules simples et doubles qu'on peut évaluer respectivement, en valeur relative, à $0,8/\sqrt{n}$, n représente le nombre de cellules indépendantes. Pour un rapport de $\overline{d_i}(2s)/e > 2$, les deux méthodes conduisent à une même valeur d'énergie correcte, mais pour un rapport inférieur, la méthode des sommes donne toujours une énergie plus

TABLEAU I.

Résultats obtenus par l'élimination du bruit de fond au moyen de la méthode habituelle (a) et de la méthode des sommes (b).

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Trace		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Longueur des cellules s (μ)		25.	25.	25.	10.	10.	10.	10.
Nombre de cellules s		765.	1143.	1205.	513.	386.	547.	500.
s et $2s$.	$e(\mu)$	$0,112 \pm 0,004$	$0,124 \pm 0,004$	$0,137 \pm 0,004$	$0,168 \pm 0,008$	$0,142 \pm 0,008$	$0,117 \pm 0,005$	$0,224 \pm 0,012$
	$\frac{d(2s)}{e}$	1,24	1,30	1,28	1,52	1,64	1,57	1,96
	(a) $p\nu$ (MeV)	170 ± 25	137 ± 14	129 ± 13	$16,9 \pm 1,8$	$17,8 \pm 1,9$	$22,8 \pm 2,2$	$8,83 \pm 0,69$
	(b) $p\nu$ (MeV)	247 ± 28	161 ± 10	$153,6 \pm 9,5$	$23,4 \pm 2,2$	$20,4 \pm 1,7$	$32,4 \pm 2,9$	$9,77 \pm 0,66$
$2s$ et $4s$.	$e(\mu)$	$0,129 \pm 0,007$	$0,142 \pm 0,007$	$0,154 \pm 0,008$	$0,222 \pm 0,018$	$0,180 \pm 0,022$	$0,161 \pm 0,017$	-
	$\frac{d(4s)}{e}$	1,57	1,89	1,89	2,02	2,26	1,97	-
	(a) $p\nu$ (MeV)	272 ± 31	186 ± 14	170 ± 13	$25,5 \pm 2,8$	$22,3 \pm 2,4$	$36,1 \pm 3,8$	-
	(b) $p\nu$ (MeV)	268 ± 21	181 ± 12	165 ± 10	$25,6 \pm 2,3$	$22,7 \pm 2,2$	$33,6 \pm 2,8$	-
$4s$ et $8s$.	$e(\mu)$	$0,134 \pm 0,027$	$0,138 \pm 0,041$	$0,141 \pm 0,037$	-	-	-	-
	$\frac{d(8s)}{e}$	3,50	5,03	5,46	-	-	-	-
	(a) $p\nu$ (MeV)	280 ± 29	184 ± 15	165 ± 13	-	-	-	-
	(b) $p\nu$ (MeV)	291 ± 29	171 ± 13	164 ± 12	-	-	-	-

TABLEAU II.

Variation du bruit de fond en fonction de la longueur de la cellule.

Trace	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$e(s)$ (μ)	0,114	0,125	0,138	0,174	0,1465	0,1225
$e(2s)$	0,1295	0,141	0,1525	0,2215	0,180	0,161
$\frac{e(2s)}{e(s)}$	1,14	1,13	1,11	1,27	1,23	1,31
$\frac{e(2s, 4s)}{e(s, 2s)}$	1,15	1,15	1,13	1,32	1,27	1,37

proche de la réalité avec une erreur plus petite; enfin pour $\overline{d_i(2s)/e} < 2$ l'énergie de la particule est alors sous-estimée par la méthode habituelle. Cela provient du fait que, pour de petites cellules, la différence seconde contient essentiellement le bruit de fond, or ce dernier doit augmenter légèrement avec la longueur des cellules. En substituant une diffusion multiple correspondant à une valeur correcte de $p\varphi$ dans la relation (1), on obtient deux bruits de fond différents pour les cellules s et $2s$ (tableau II). Leur rapport moyen est de $1{,}13 \pm 0{,}01$ entre des cellules de 25 et 50 μ; il est de $1{,}27 \pm 0{,}03$ entre des cellules de 10 et 20 μ. Les rapports des bruits de fond donnés dans le tableau I confirment entièrement ces résultats.

Ayant constaté l'avantage de la méthode des sommes de deux différences secondes, on peut penser étendre ladite méthode à n différences, on démontre que

$$\overline{(d_1 + d_2 + \ldots + d_n)^2} = \frac{1}{2}(3n - 1)c^2 s^3 + \frac{2}{3}e^2. \tag{4}$$

le coefficient de la diffusion multiple se trouve augmenté par un facteur : $(1/2)(3n - 1)$, celui du bruit de fond reste $2/3$.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) I. Batthyany, E. Silva de Stuardo, Tsai-Chü et B. Willot-Chemel, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1910.

(2) B. Dépaux, S. Desprez-Rebaud et Tsai-Chü, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4343.

(*Laboratoire de physique enseignement. Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des produits d'oxydation anodique d'alliages fer-zinc et fer-cuivre à température ambiante.* Note (*) de M. **Jean-Marie Trautmann**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous étudions les produits d'oxydation anodique, à la température ambiante, d'alliages de formule 2 Fe-Zn et 2 Fe-Cu. La formation de ferrite de zinc dans le premier cas, et de magnétite dans le second est mise en évidence.

H. Forestier et J.-C. Petit (1) ont mis en évidence la formation des ferrites de fer, nickel, cobalt, et manganèse par oxydation anodique, à la température ambiante, de fer pur et d'alliages fer-nickel, fer-cobalt et fer-manganèse. Ces métaux appartenant tous au groupe des éléments de transition, il nous a paru intéressant d'étudier la possibilité de préparation de ferrites de métaux n'appartenant pas à ce groupe, par la même méthode.

Nous pensions que le potentiel d'oxydo-réduction du métal allié au fer devait avoir une influence sur la nature du produit d'oxydation anodique de l'alliage. Il est en effet à craindre que si les deux constituants de l'alliage ont des potentiels rédox très différents, on n'obtienne plus le ferrite mais un oxyde du constituant le plus réducteur. L'étude des produits d'oxydation anodique d'alliages fer-zinc et fer-cuivre convenait bien pour la vérification de cette hypothèse : les deux constituants du premier alliage ayant des tensions rédox peu différentes, il était vraisemblable que le produit d'oxydation anodique serait du ferrite de zinc; le cuivre, par contre, étant un métal beaucoup moins réducteur que le fer, la formation de ferrite de cuivre était plus problématique.

Par électrolyse, sous une densité de courant de 0,025 A/cm^2 d'une solution molaire de chlorure ou de sulfate de sodium, dans laquelle plongent une cathode de platine et une anode dont la composition correspond à la formule 2 Fe-Me (Me = Zn, Cu), nous avons préparé des produits d'oxydation qui ont été filtrés, lavés, et séchés, la température au cours de ces opérations ne dépassant pas 25°C. L'analyse thermomagnétique et les diagrammes de diffraction des rayons X (rayonnement K_α du fer) nous ont permis d'identifier les produits ainsi obtenus.

Dans le cas où l'anode est constituée par l'alliage fer-zinc, le spectrogramme X de l'oxyde obtenu est constitué par des raies très diffuses si l'électrolyte est du chlorure de sodium, beaucoup plus nettes si le bain contient du sulfate de sodium (*fig.* 1 *a*). Ces raies sont caractéristiques d'une structure de type spinelle de paramètre $8,46 \pm 0,01$ Å. L'analyse thermomagnétique, effectuée en ampoule scellée sous vide, donne une courbe identique à celle du ferrite de zinc préparé à haute température (*fig.* 2). L'oxyde que nous avons préparé a donc la structure, le paramètre de maille, et les propriétés thermomagnétiques du ferrite de zinc.

Nous pensons que les différentes étapes de la formation du composé Fe_2O_4Zn, ainsi mis en évidence, sont les suivantes : oxydation anodique de l'alliage fer-zinc en cations Fe^{++} et Zn^{++}, formation d'un hydroxyde mixte $Fe(OH)_2$-$Zn(OH)_2$ par action des ions OH^- formés à la cathode sur ces cations, enfin oxydation par l'oxygène dissous dans la solution, et déshydratation de cet hydroxyde en ferrite de zinc. Nous chercherons, dans la suite de notre travail, à mettre en évidence avec plus de précision le mécanisme de formation des ferrites par électrolyse.

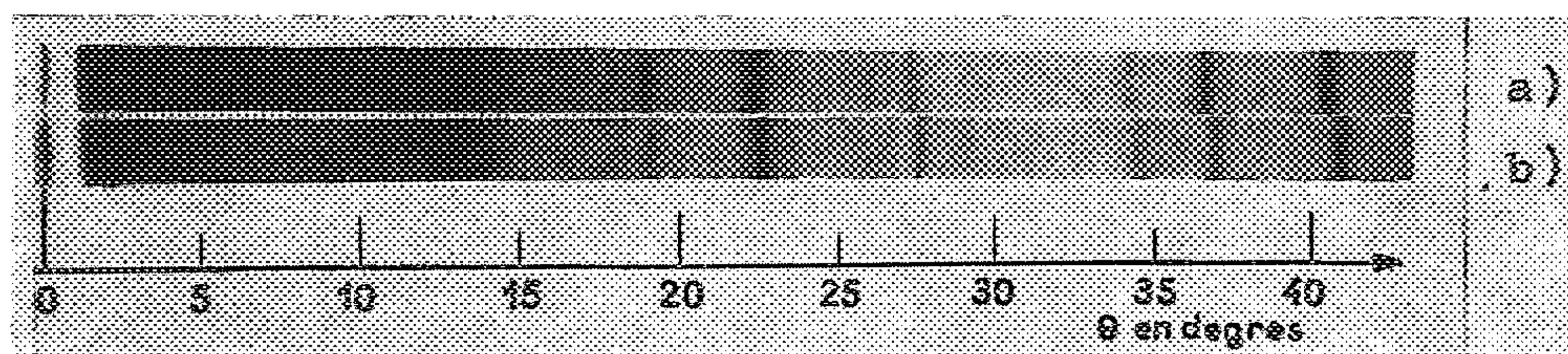


Fig. 1.

Si l'on remplace l'anode de fer-zinc par un alliage fer-cuivre, l'électrolyse, aussi bien en milieu chlorure que sulfate de sodium, permet de préparer un oxyde dont la structure est de type spinelle et le paramètre de maille 8,40 ± 0,01 Å (*fig.* 1 *b*). Cet oxyde est de la magnétite. En effet, son point de Curie est de 585°, et il s'oxyde en sesquioxyde de fer rhomboédrique si on le chauffe à l'air à haute température.

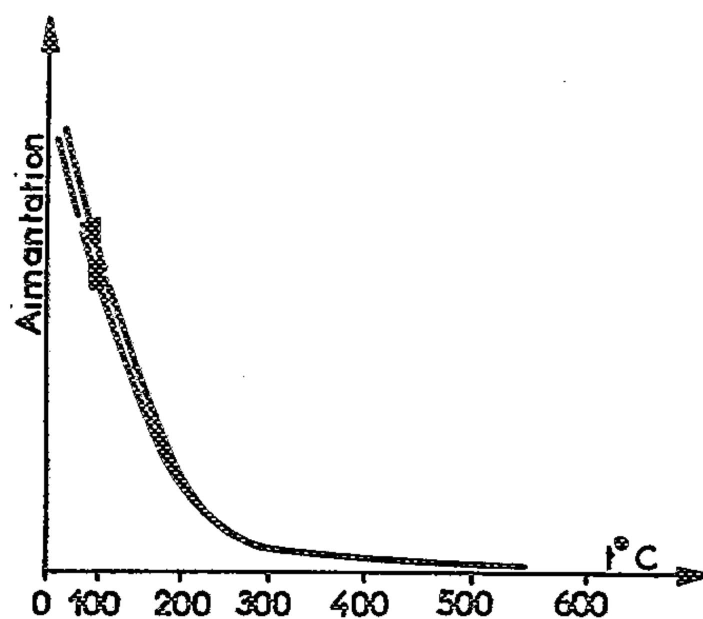


Fig. 2.

Il est donc possible de préparer du ferrite de zinc par électrolyse; par contre, au cours de l'oxydation anodique d'un alliage fer-cuivre, celui-ci se comporte comme une électrode de fer pur et donne de la magnétite, la phase cuivre restant inattaquée.

Nous pensons par conséquent que la méthode électrochimique que nous venons de décrire n'est valable que pour la préparation d'un certain

nombre de ferrites, à savoir les ferrites des métaux dont le potentiel d'oxydo-réduction est peu différent de celui du fer. Nous décrirons dans une prochaine publication une autre méthode, purement chimique, de préparation de ferrites à basse température. Le ferrite de cuivre, par exemple, que nous n'avons pu obtenir par électrolyse peut, par cette méthode, être préparé à la température ambiante.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) H. Forestier et J.-C. Petit, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4367; J.-C. Petit, *Thèse*, Strasbourg, 1961.

(*Université de Strasbourg, Laboratoire de Chimie Générale.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de chaleur d'immersion de noirs de carbone dans les hydrocarbures.* Note (*) de M. **Louis Robert**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons mesuré la chaleur d'immersion de divers noirs de carbone et d'un graphite dans une série d'hydrocarbures paraffiniques, aromatiques et cyclaniques. Les noirs de carbone très graphitisés montrent une importante exaltation de la chaleur d'immersion pour les paraffines à chaînes longues. Le rôle de l'énergie libre d'immersion dans les phénomènes d'adsorbabilité préférentielle a été précisé.

Nous avons montré qu'il existait une corrélation entre la chaleur d'immersion h_i^0 (exprimée en ergs par centimètre carré) des noirs de carbone dans les paraffines normales et les adsorbabilités de ces hydrocarbures sur ces solides [(1), (2) (3)].

Nous avons fait de nouvelles déterminations expérimentales avec divers noirs de carbone et un graphite et des hydrocarbures divers, aromatiques, cyclaniques et paraffiniques. Nous avons utilisé les noirs de carbone commerciaux suivants : noir Spheron 6 (surface spécifique de 115 m^2/g), noir Vulcan 3 (surface spécifique de 71 m^2/g), noir Graphon (surface spécifique de 85 m^2/g) et une poudre de graphite de 108 m^2/g de surface spécifique. Les mesures de chaleur d'immersion ont été faites à l'aide d'un microcalorimètre de Calvet, à la température de 20°C.

Les résultats des mesures de h_i^0 sont indiqués dans le tableau suivant :

	h_i^0 (erg/cm²).			
Hydrocarbures :	Spheron 6.	Vulcan 3.	Graphon.	Acheson.
Paraffines :				
$n\,C_7$	106	111	123	125
$n\,C_8$	110	113	130	132
$n\,C_{10}$	120	135	150	139
$n\,C_{13}$	114	131	188	–
$n\,C_{14}$	–	–	208	180
$n\,C_{16}$	115	140	260	206
Benzène	110	107	112	117
Toluène	117	124	128	135
Éthylbenzène	129	129	134	143
α-méthylnaphtalène	134	130	138	141
Cyclopentane	–	–	92	92
Cyclohexane	–	–	107	–

L'examen des valeurs relatives aux paraffines normales amène d'une part à confirmer la corrélation entre leur adsorbabilité et la chaleur d'immersion et d'autre part à montrer que les carbones étudiés se classent

en deux catégories : les carbones pour lesquels h_i^0 croît en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne paraffinique et les carbones pour lesquels h_i^0 croît très vite sans tendre vers une limite évidente.

Les différences entre ces deux catégories de carbone sont particulièrement nettes pour le *n*-hexadécane. Le Spheron 6 et le Vulcan 3 amènent à des valeurs de 115 et 140 ergs/cm², alors que le Graphite et le Graphon provoquent des chaleurs d'immersion de 195 et 250 ergs/cm².

Il apparaît donc que les carbones dont la surface est particulièrement homogène, comme c'est le cas du graphite et du Graphon qui est le noir de carbone Spheron 6 traité à 3 000°C, amènent à une exaltation de la chaleur d'immersion dans les paraffines normales, cette exaltation étant d'autant plus importante que la chaîne paraffinique est plus longue.

Si l'on considère la série des carbures aromatiques, on trouve pour les quatre carbones une excellente corrélation entre leur adsorbabilité et les chaleurs d'immersion.

Cependant, une anomalie apparaît quand on veut comparer le benzène au décane normal par exemple. Nous avons trouvé pour ces quatre carbones que l'adsorbabilité du benzène était supérieure à celle du décane normal. Or les chaleurs d'immersion de ces carbones dans le benzène sont nettement inférieures à celle que nous trouvons dans le décane normal.

Ce résultat nous amène à considérer que la chaleur d'immersion n'est pas la propriété thermodynamique dont dépend l'adsorbabilité. La chaleur d'immersion représente la variation d'enthalpie due à l'immersion, alors que l'adsorbabilité doit dépendre de la variation de l'énergie libre d'immersion, que nous écrirons γ_i^0.

Cette énergie libre d'immersion est reliée à l'enthalpie d'immersion par la relation

$$h_i^0 = \gamma_i^0 - T\frac{d\gamma_i^0}{dT}. \qquad (1)$$

Si nous considérons un mélange binaire A + B, nous avons montré [1] que si le composé A présentait une adsorbabilité supérieure à celle de B vis-à-vis d'un solide, le mélange s'appauvrissait en A quand on le mettait en contact avec le solide. Appelons $\gamma_{i(A)}^0$ l'énergie libre d'immersion du solide dans A, σ_A, X_A et X_A^s les valeurs de l'aire d'encombrement superficiel de A dans le film d'adsorption, de la fraction molaire de A dans le mélange liquide au contact avec le solide et de la fraction molaire de A dans le film d'adsorption. Pour le composé B ces diverses valeurs s'écriront, $\gamma_{i(B)}^0$, σ_B, X_B et X_B^s.

En écrivant que la variation d'énergie libre dans le film d'adsorption, provoquée par l'enrichissement en molécules A et l'appauvrissement corrélatif en molécules B, est égale à la variation d'énergie libre provoquée par les différences de concentration de A et B entre la phase liquide et

la phase adsorbée, on obtient la relation suivante dans le cas où le mélange A + B se comporte idéalement tant dans la phase liquide que dans la phase adsorbée :

$$\gamma^0_{l(A)} - \gamma^0_{l(B)} = \frac{kT}{\sigma_A} \ln \frac{X^s_A}{X_A} - \frac{kT}{\sigma_B} \ln \frac{X^s_B}{X_B}. \qquad (2)$$

On voit que si l'on a $\gamma^0_{l(A)} > \gamma^0_{l(B)}$, on a bien $X^s_A > X_A$ et donc $X^s_B < X_B$, et cela pour toutes les valeurs de X_A.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) L. ROBERT, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 742.
(2) L. ROBERT, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1103.
(3) L. ROBERT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2105.

(Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France Verneuil, Oise.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Action conjuguée de deux solvants sur la bromuration des hydrocarbures aromatiques.* Note (*) de MM. **Lucien Sajus** et **Joseph-Charles Jungers**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans la bromuration des hydrocarbures aromatiques, effectuée en solution, on constate, lorsqu'on substitue, à constante diélectrique fixe, un solvant par un autre, qu'il peut se produire dans la vitesse un maximum, parfois très prononcé, qui s'explique quantitativement par le jeu des activités catalytiques propres des solvants et de leurs affinités relatives pour l'halogène.

Dans les études, actuellement classiques, des réactions en phase liquide, l'objet des recherches était surtout l'influence de la constante diélectrique du milieu sur la vitesse du phénomène. On pouvait cependant prévoir qu'il se manifesterait éventuellement des effets spécifiques dus aux associations diverses qui s'établissent entre les différents constituants du milieu, ainsi qu'à l'activité catalytique propre des solvants. Pour faire ressortir ces interactions, il y a lieu d'opérer à constante diélectrique fixe (D = Cte).

Dans une étude récente sur la bromuration des hydrocarbures aromatiques dans les milieux polaires, A. Persoons [1] a observé que lorsqu'on remplace progressivement le méthanol par le nitrobenzène, la vitesse de bromuration présente intermédiairement un maximum; les conditions expérimentales et les résultats sont présentés dans la figure 1 *a*. On aurait pu, pour expliquer ce résultat, invoquer l'intervention d'un complexe entre le nitrobenzène et le méthanol qui se caractériserait par une activité catalytique particulièrement élevée.

Cependant, cet effet peut s'interpréter aussi dans le cadre général de la cinétique qui régit les halogénations [2]. Une série de travaux antérieurs ont permis d'établir que la bromuration des hydrocarbures aromatiques (A), qui est d'ordre formel 3 par rapport à l'halogène (H) dans un solvant de composition donnée, répond réellement, lorsqu'elle est catalysée par deux solvants actifs (M et N) à l'expression cinétique

$$V = \frac{k_N C_N + k_M C_M}{(1 + \varkappa_{HA} C_A + \varkappa_{HN} C_N + \varkappa_{HM} C_M)^3} C_H^3 C_A,$$

où k et $\varkappa$ représentent respectivement les constantes catalytiques et les constantes d'association, les indices précisant la nature du constituant ou du complexe [2].

Dans le cas où la concentration en hydrocarbure est faible, le terme correspondant disparaît du dénominateur et l'expression peut s'écrire :

$$k_{4(M+N)} = \frac{V}{C_H^3 C_A} = \frac{k_N C_N + k_M C_M}{(1 + \varkappa_{HN} C_N + \varkappa_{HM} C_M)^3}.$$

Si les solvants ont une affinité identique pour l'halogène ($\varkappa_{HN} = \varkappa_{HM}$), la vitesse de réaction varie linéairement au cours de la substitution d'un

solvant par l'autre (courbe 1, *fig.* 1 *b*). Si les activités catalytiques sont égales ($k_N = k_M$), mais les affinités différentes, la vitesse varie comme le cube d'une fonction hyperbolique (courbe 2). La courbe 3, qui répond au cas le plus général, correspond en fait au produit des deux fonctions précédentes; avec les valeurs choisies pour les constantes elle présente effectivement un maximum.

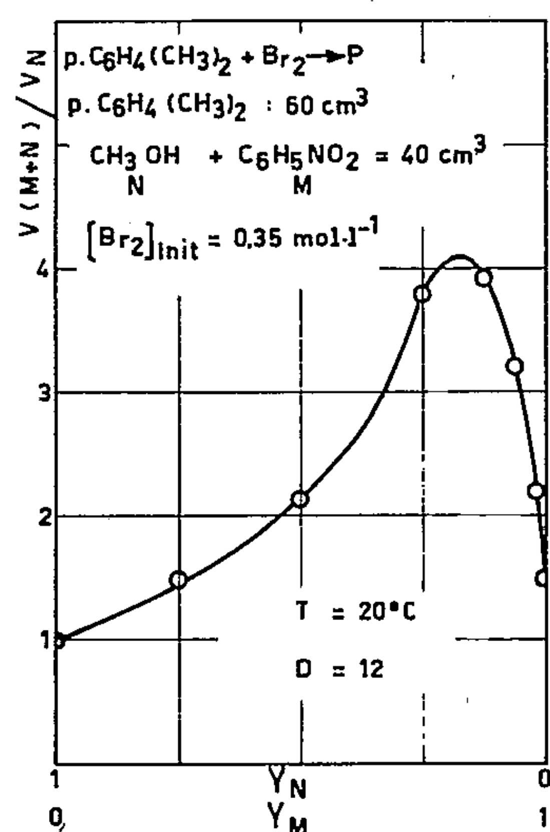


Fig. 1 a

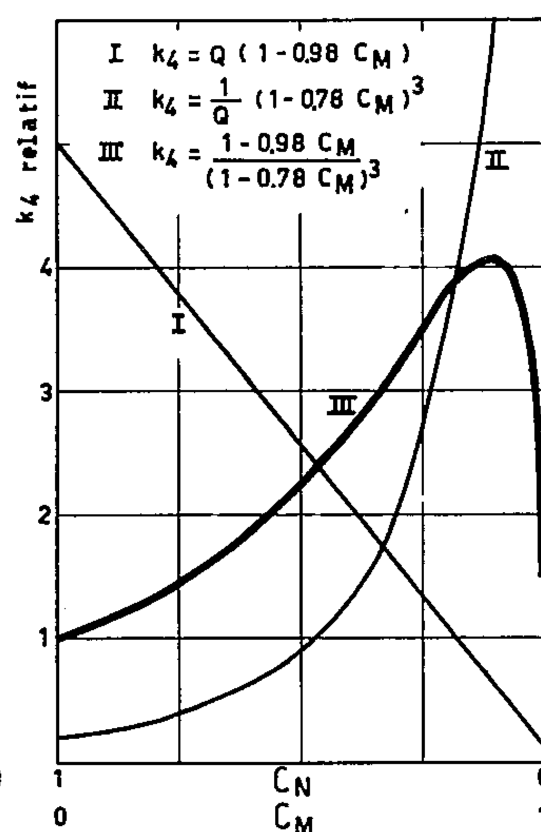


Fig. 1 b

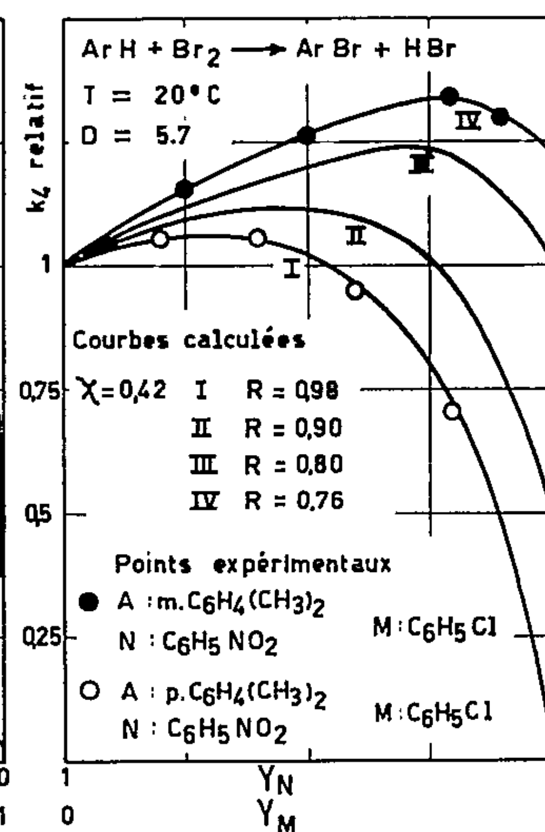


Fig. 1 c

L'expression de la vitesse se prête au traitement quantitatif des résultats expérimentaux. Si les solvants catalytiques ont le même volume molaire, leurs concentrations varient de manière complémentaire :

$$C_N + C_M = 1.$$

L'expression précédente peut donc s'écrire :

$$k_{4(M+N)} = \frac{k_M \left[1 + \frac{k_M - k_N}{k_N} C_M \right]}{(1 + \varkappa_{HN})^3 \left[1 + \frac{\varkappa_{HM} - \varkappa_{HN}}{1 + \varkappa_{HN}} C_M \right]^3}.$$

Pour la simplicité on peut représenter les paramètres par des symboles particuliers :

$$R = \frac{k_N - k_M}{k_N} \qquad \text{et} \qquad \chi = \frac{\varkappa_{HN} - \varkappa_{HM}}{\varkappa_{HN}}.$$

R peut être considéré comme une mesure de l'activité relative des solvants, tandis que χ dépend de leur affinité pour l'halogène.

Si l'on note, en outre, que dans le solvant N pur la constante de vitesse se réduit à

$$k_{4(N)} = \frac{k_N}{(1 + \varkappa_{HN})^3},$$

il vient pour la vitesse relative :

$$V_{rel} = \frac{k_{4(M+N)}}{k_{4(N)}} = \frac{1 - RC_M}{(1 - \chi C_M)_3}.$$

Cette expression, déduite dans le cas particulier où le mélange est constitué de deux solvants de même volume molaire est, en fait, d'application plus générale. On peut démontrer qu'elle reste valable dans sa forme pour un couple de solvants non isochores, à condition de considérer alors, au lieu des concentrations, les fractions volumétriques (Y); c'est en fait cette grandeur qui figure en abscisses dans les graphiques. La formule s'applique encore à des systèmes où un mélange binaire, constitué d'un solvant et de l'hydrocarbure réactionnel, est dilué par un tiers solvant (AN + M) ou même par un autre mélange binaire (AN + BM).

La validité de cette cinétique est illustrée quantitativement par la figure 1 *c*, où les résultats expérimentaux sont présentés dans un réseau de courbes calculées.

Il y a lieu de souligner que dans les cas considérés les effets sont très importants parce qu'ils sont magnifiés en raison de l'ordre élevé de la réaction. Dans le cas d'une réaction d'ordre 1 par rapport à l'halogène, ils se traduiraient simplement par des hyperboles.

(*) Séance du 2 janvier 1963.
(1) A. PERSOONS, Résultats inédits.
(2) A. NEYENS, B. DELMON et J. C. JUNGERS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2022.
(3) C. DE WOOT, Résultats inédits.

(*Laboratoire de Cinétique chimique, Université de Louvain, Belgique.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude micrographique et radiocristallographique de la structure des alliages uranium-niobium à* 2,5 *et* 5 at. Nb % *trempés depuis le domaine* γ. Note (*) de MM. **Claude Collot** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

La phase β des alliages U-Nb à 2,5 et 5 at. Nb % ne peut pratiquement pas être retenue par trempe depuis le domaine γ. Aux vitesses de refroidissement inférieures à 20°C/s, on obtient la structure lamellaire $\alpha + \gamma_1$, entre 20 et 80°C/s, des aiguilles de phase α normale, entre 80 et 600°C/s, des aiguilles d'une phase α martensitique analogue à celle des alliages U-Mo [(1), (2)].

Les trempes sont effectuées au four Bigot (3), en atmosphère d'argon Nertal. La préparation d'échantillons micrographiques est très délicate. Le dégrossissage est effectué sur des papiers potée paraffinés immergés dans l'eau. Le polissage électrolytique peut être conduit, soit avec une cellule ordinaire en utilisant un bain acétonitrique à 65 g de CrO_3, 500 cm^3 de $C_2H_4O_2$ cristallisable et 65 cm^3 d'eau, soit à l'aide de l'appareil automatique Disa-Electropol (bain A_5 de polissage de l'uranium). Dans le premier cas, on peut opérer sur une surface simplement dégrossie; dans

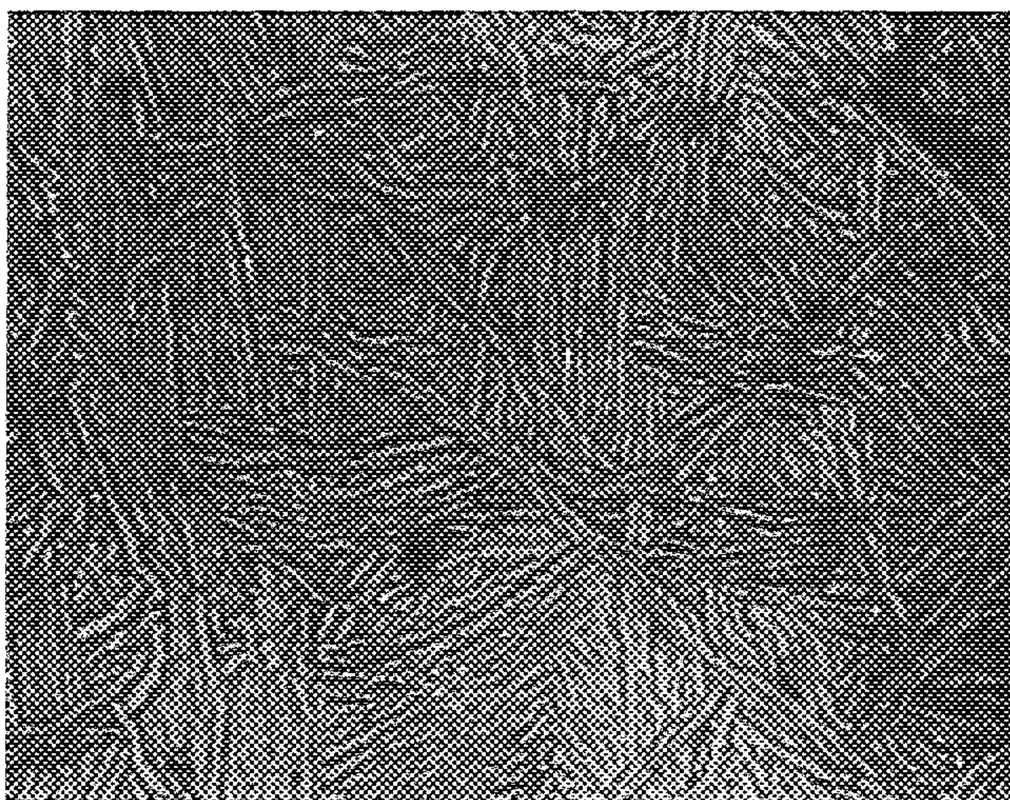


Fig. 1. — Micrographie optique d'un alliage uranium-niobium à 2,5 at. Nb % refroidi à une vitesse inférieure à 20°C/s. Polissage-attaque au bain acétochromique. Examen en lumière naturelle (G × 750).

le second, il faut procéder à un polissage mécanique préalable poussé jusqu'à l'alumine 24 h. Dans un cas comme dans l'autre, le polissage est accompagné d'une attaque révélant la structure. Les clichés de Debye-Scherrer sont obtenus à la chambre Guinier-Seeman-Bohlin avec le montage par réflexion.

Aux vitesses de refroidissement inférieures à 20°C/s, on obtient la structure lamellaire (*fig.* 1) caractéristique du mélange de phases $\alpha + \gamma_1$ (4).

Les paramètres cristallins de la phase α sont normaux. Les raies de la phase γ_1 ne peuvent être observées.

Lorsque la vitesse de refroidissement est comprise entre 20 et 80°C/s, les alliages se présentent sous la forme d'aiguilles de phase α enchevêtrées (*fig.* 2). Cette phase présente des paramètres cristallins normaux.



Fig. 2. — Micrographie électronique de l'alliage à 2,5 at. Nb % trempé dans un courant d'argon gazeux; vitesse de refroidissement : 23°C/s à 750°C. Polissage-attaque au bain acétochromique. Réplique au carbone (G × 6 000).

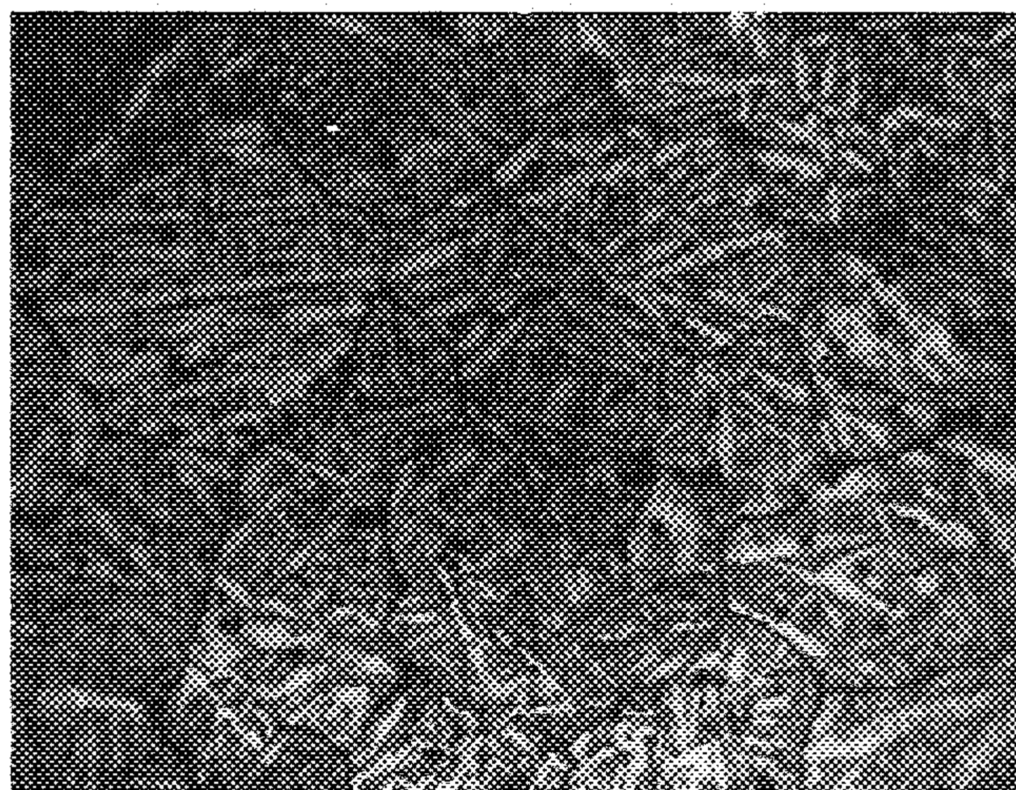
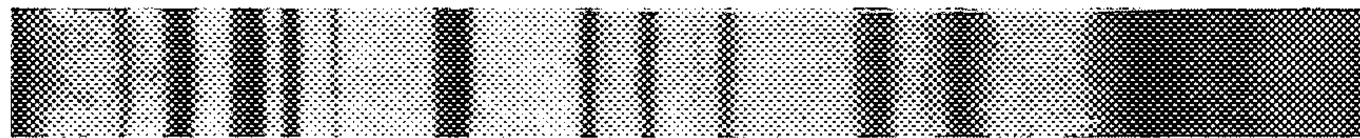


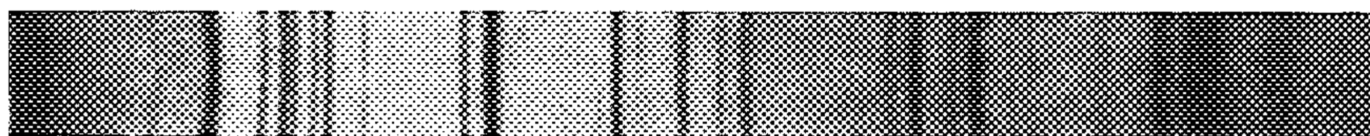
Fig. 3. — Micrographie optique de l'alliage à 2,5 at. Nb % trempé à l'eau. Vitesse de refroidissement : 600°C/s à 750°C. Polissage-attaque au bain acétochromique. Examen en lumière naturelle (G × 200).

Pour des vitesses de refroidissement comprises entre 80 et 600°C/s, vitesse maximale réalisable avec les dimensions de nos éprouvettes, nous obtenons des aiguilles martensitiques (*fig.* 3) développées au sein de chaque grain γ.

Cette phase martensitique est caractérisée par un paramètre b de 5,844 Å dans l'alliage à 2,5 at. Nb % et de 5,806 Å dans l'alliage à 5 at. Nb %. La valeur de ce paramètre est de 5,862 Å dans la structure α normale (*fig.* 4 *a* et *b*). Ces nombres montrent que la solubilité du niobium dans la phase martensitique est très supérieure à sa limite de solubilité, à l'équilibre, en phase β (1,7 at. Nb %).



a



b

Fig. 4. — Clichés de Debye-Scherrer obtenus à l'aide de la chambre Guinier-Seeman-Bohlin par réflexion sur un alliage à 5 at. Nb %.
a, trempé à l'eau; vitesse de refroidissement, 600°C/s à 750°C : structure martensitique.
b, trempé à l'eau, puis revenu 50 h à 550°C : structure α normale.

La structure α martensitique est très stable à la température ordinaire. Elle se transforme lentement à 550°C et ce n'est qu'au bout de 50 h que sa transformation est achevée à cette température. On obtient alors une structure α équiaxe dans laquelle est dispersé un précipité très divisé de phase γ_2.

Ces propriétés doivent être rapprochées de celles de la phase α martensitique des alliages uranium-molybdène [(1), (2)].

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) Mme LEHMANN, *Rev. Métall.*, 56, n° 5, 1959, p. 457 à 481 et *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2098.
(2) J. DELAPLACE, *Thèses*, Nancy, 1959 et *Rapport C. E. A.*, n° 1399, 1960, p. 46.
(3) R. BIGOT, *Thèses*, Nancy, 1962, p. 12 à 20.
(4) PFEIL et coll., *A. E. R. E.*, MR 2498, février 1958.

(*Laboratoire de Physique de l'État Métallique, Faculté des Sciences* et *E.N.S.M.I.M., Nancy, Département de Métallurgie du C. E. A., Saclay.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur un nouveau réactif pour la détection de la sensibilité à la fragilité de revenu des aciers peu alliés. Application à la mise en évidence du rôle du phosphore.* Note de M. **Pierre A. Jacquet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une solution éthérée d'acide piorique permet de différencier les états tenace et fragile d'aciers faiblement alliés (1), mais elle présente certains inconvénients qui la rendent inutilisable en métallographie non destructive (2).

D'autre part, une technique d'attaque et de polissage mécanique alternés a été proposée pour révéler le grain austénitique d'une grande variété d'aciers trempés et trempés-revenus, sensibles ou non à la fragilité de revenu (3). Le réactif est alors une solution aqueuse saturée d'acide picrique additionnée d'une minime proportion d'un agent mouillant du type alkysulfonate de sodium (« Teepol », « Shellestol »).

Nous avons recherché si cette technique pouvait être modifiée afin de rendre l'attaque intergranulaire rigoureusement spécifique de l'état fragile.

Les observations ont conduit à sélectionner les deux réactifs suivants :

A. Solution aqueuse saturée d'acide picrique additionnée de 1 % de « Teepol ».

B. Un volume de la solution aqueuse saturée d'acide picrique et trois volumes d'éther monobutylique de l'éthylène-glycol («Butylcellosolve »).

Les aciers choisis, fournis par R. Hultgren, possèdent le grand intérêt d'avoir été élaborés de manière à éliminer les impuretés habituelles des nuances industrielles, celles-ci étant éventuellement ajoutées à des doses connues. De plus, les spécimens examinés proviennent d'éprouvettes de résilience, ce qui assure une grande sécurité quant à leurs propriétés mécaniques (tableau I) (4). Les degrés de sensibilité au phénomène de la fragilité sont définis ici par le meilleur critère, à savoir la température de transition déduite de la courbe résilience/température (5). De ce tableau se dégage l'influence primordiale de l'impureté phosphore, d'ailleurs communément admise (6).

Étant donné que la méthode devait être transposable à la métallographie non destructive sur pièces, les conditions imposées étaient, outre le polissage au tampon électrolytique (7), l'application de la solution par frottement doux d'un coton imbibé, et l'exclusion de tout repolissage mécanique ou électrolytique.

Lorsqu'il agit assez longtemps, le réactif A provoque une attaque des joints austénitiques mieux marquée sur l'échantillon 661-1 fragile à la température ambiante (*fig.* 1). Le réactif B ne montre aucun effet de ce genre, et il révèle seulement la fine précipitation inter- et trans-

granulaire (*fig.* 2). Ce réactif possède cependant la curieuse propriété d'accentuer d'une façon considérable la dissolution sélective des contours

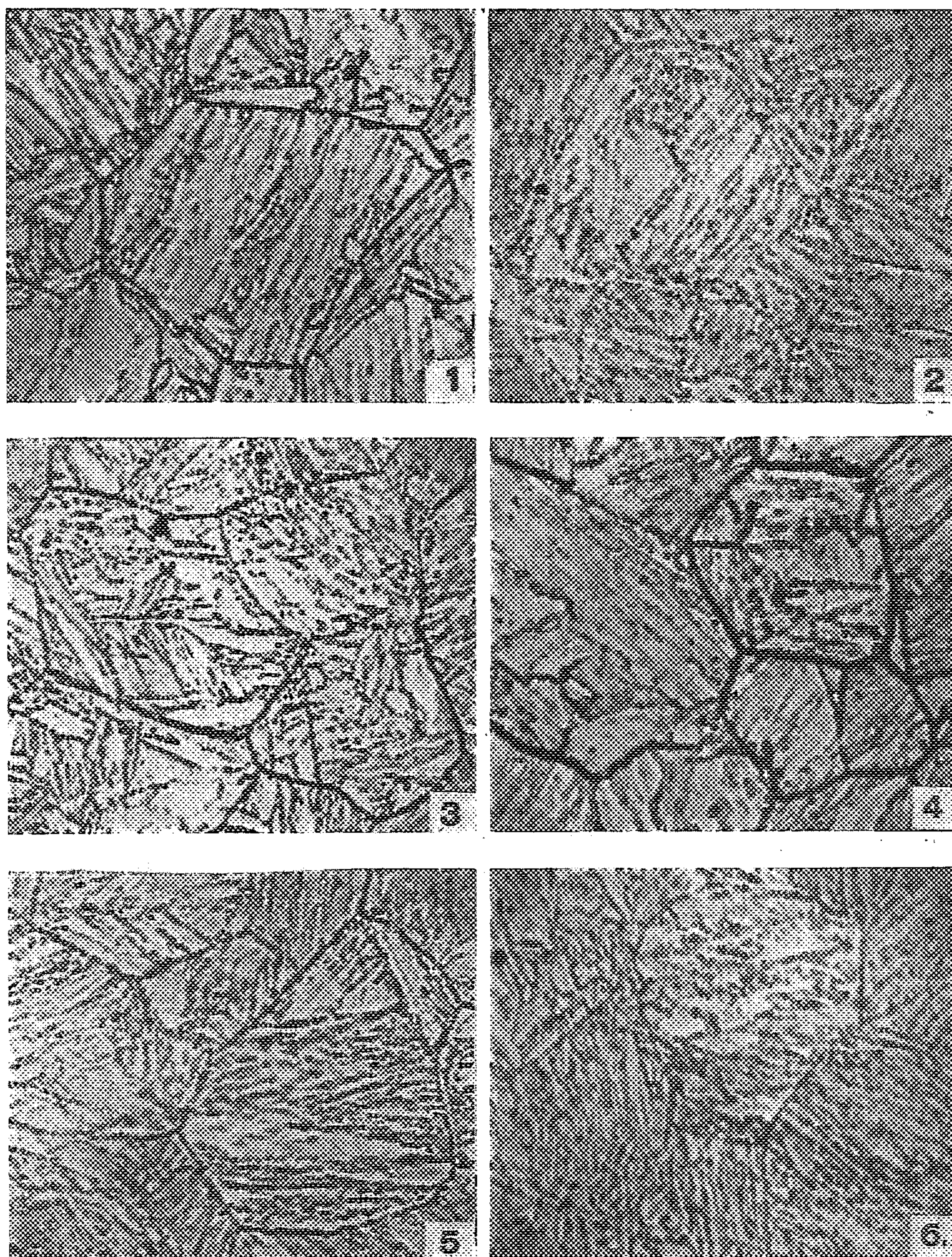


Fig. 1. — Spécimen 661-1. Attaque 8 mn réactif A (G × 1600).
Fig. 2. — Spécimen 661-1. Attaque 3 mn réactif B (G × 1600).
Fig. 3. — Spécimen 661-1. Attaque 45 s réactif A + 3 mn réactif B (G × 1600).
Fig. 4. — Spécimen 661-1. Attaque 4 mn réactif A + 3 mn réactif B (G × 1600).
Fig. 5. — Spécimen 661-2. Attaque 4 mn réactif A + 3 mn réactif B (G × 1600).
Fig. 6. — Spécimen 455-1. Attaque 4 mn réactif A + 3 mn réactif B (G × 1600).

de grains quand il est appliqué sur la surface soumise préalablement au réactif A, puis lavée et séchée. Le phénomène déjà très net lorsque la durée de la préattaque ne dépasse pas quelques dizaines de secondes (*fig.* 3) devient remarquable si elle atteint 4 mn (*fig.* 4, *cf. fig.* 1).

TABLEAU I.

Référence.	Composition chimique (%).	Traitement subi.	Température de transition (°C)
661-1...	C, 0,17; Cr, 3,00; P, 0,023	Austénitisation à 880°C. Revenu 1 h à 600°C. Refroidissement au four à la vitesse de 20°C/h	+ 60
661-2...	Id.	Austénitisation à 880°C. Revenu 1 h à 600°C. Trempe à l'huile	— 40
455-1...	C, 0,17; Cr, 2,96; P, 0,001	Comme 661-1	—110
455-4...	Id.	Comme 661-2	—110

Examiné dans les mêmes conditions, le spécimen 661-2, tenace à la température ordinaire, ne montre qu'une faible accentuation de l'attaque des contours austénitiques par rapport à celle des produits de décomposition au sein de la matrice (*fig.* 5). Les deux spécimens de l'acier très pauvre en phosphore présentent des aspects pratiquement identiques, où ne se manifeste aucune réactivité spéciale des éléments situés sur les frontières des grains primaires (*fig.* 6).

En résumé, la micrographie conduit à un classement des spécimens conforme à leur degré de fragilité. Des essais comparatifs sur d'autres aciers préparés à partir des métaux purs et sur des nuances industrielles, ont prouvé que la nouvelle méthode, d'exécution rapide et facile, devait être préférée à celles qui utilisent les réactifs éthérés.

D'autre part, cette méthode doit faciliter l'étude du phénomène de fragilité. C'est ainsi qu'à l'état trempé à 880°C une attaque très intense des joints austénitiques est observée sur l'acier 661, tandis que ceux de l'acier 455 présentent seulement de rares alignements de très fines ponctuations. Or, un réactif éthéré ne donne dans les deux cas aucune attaque sélective des contours des grains austénitiques.

(1) P. A. JACQUET, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 713; 230, 1950, p. 650 et 232, 1951, p. 1422; *Rev. Métall.*, 49, 1952, p. 195; S. H. BUSH et C. A. SIEBERT, *Trans. A. I. M. E., J. of Metals*, novembre 1954, p. 1269.

(2) P. A. JACQUET et A. VAN EFFENTERRE, *Rev. Métall.*, 54, 1957, p. 107.

(3) Mme S. BÉCHET et L. BEAUJARD, *Rev. Métall.*, 52, 1955, p. 830.

(4) R. HULTGREN et J. CHUAN CHANG, *Trans. Amer. Soc. Met.*, 46, 1954, p. 1298.

(5) H. JOLIVET et G. VIDAL, *Rev. Métall.*, 41, 1944, p. 378 et 403.

(6) *Voir*, par exemple : W. STEVEN et K. BALAJIVA, *J. Iron Steel Inst.*, 153, 1959, p. 141.

(7) P. A. JACQUET, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2068.

MÉTALLURGIE. — *Détermination non destructive du taux de combustion d'un combustible nucléaire.* Note de MM. **Charles Engelmann**, **James Gosset**, **Jean Petit** et **Marc Salesse**, présentée par M. Francis Perrin.

La détermination non destructive du taux de combustion d'un combustible nucléaire est réalisable par la mesure de l'activité γ d'un ou plusieurs produits de fission. Cette méthode a pu être améliorée par le comptage en spectrométrie γ du rayonnement du ^{144}Pr, d'énergie 2,18 MeV et de période 17,5 mn, descendant du ^{144}Ce de période 290 jours.

Les méthodes utilisées généralement pour déterminer le taux de combustion des combustibles nucléaires [(1), (2)] sont longues, coûteuses ou peu précises dans le cas des mesures de rayonnement γ [(3), (4)].

Dans ce dernier cas en effet, l'activité d'un produit de fission peut s'exprimer par la formule

$$A_i = k_i \frac{\tau}{t_1} (1 - e^{-\lambda_i t_1}) e^{-\lambda_i t_2}, \tag{1}$$

où

k_i est une constante pour l'isotope considéré i;

λ_i, sa constante de désintégration;

t_1, le temps d'irradiation;

t_2, le temps de refroidissement;

τ, le taux de combustion.

Cette formule n'est correcte que si le flux de neutrons est constant ou si la période de l'élément i est longue. Sinon, les calculs sont très complexes et imprécis, d'autant plus qu'on mesure l'activité d'un mélange de produits de fission.

En raison de leur très grande commodité et des perfectionnements apportés à l'instrumentation nucléaire, nous avons voulu reprendre l'étude de méthodes non destructives en cherchant à mesurer le rayonnement γ de forte énergie du descendant à vie courte d'un isotope à vie longue. On peut ainsi espérer :

— atténuer les incertitudes provenant de la cinétique de l'irradiation en pile;

— obtenir un pic bien détaché sur un fond très affaibli.

Le rayonnement à 2,18 MeV du ^{144}Pr de période 17,5 mn, descendant du ^{144}Ce de période 290 jours, répond à peu près à ces conditions.

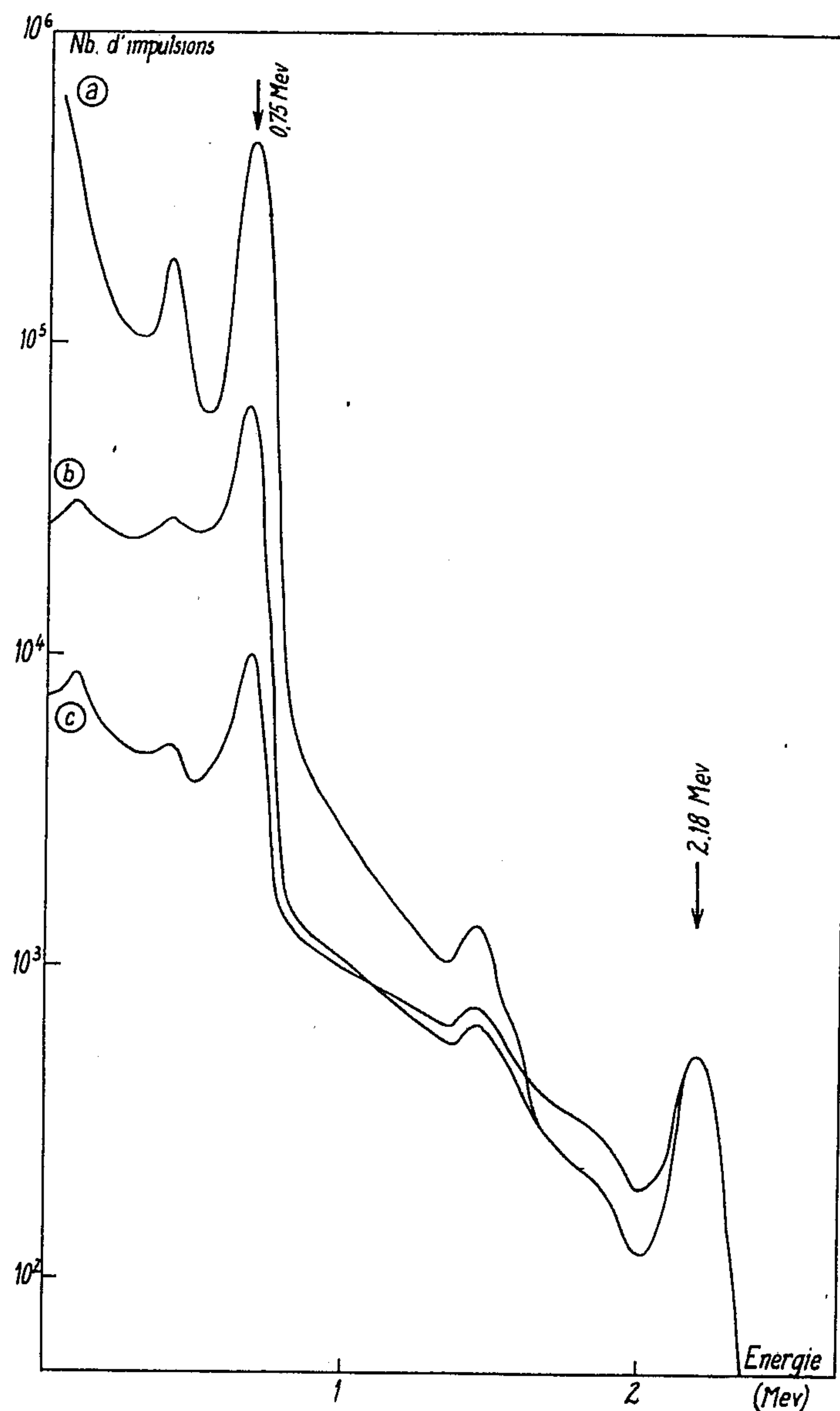


Fig. 1. — Spectres d'uranium irradié.

(*a*) Sans écran de plomb.
(*b*) Avec écran de plomb de 5 cm d'épaisseur.
(*c*) Avec écran de plomb de 10 cm d'épaisseur.

Le dispositif expérimental utilisé était constitué principalement par un bouchon en plomb comportant une collimation, des écrans absorbeurs amovibles et le logement d'un scintillateur de NaI; ce bouchon était disposé sur la face arrière d'une cellule du Laboratoire d'Étude des Combus-

tibles irradiés de Saclay, dans laquelle étaient disposées les sources radioactives. Le scintillateur était relié à un sélecteur à 400 canaux SA-40. Nous avons d'abord vérifié qu'il était possible de tracer des spectres utiles dans ce milieu extrêmement actif. La figure 1 représente trois spectres : *a*, *b*, *c*, d'activité à 2,18 MeV constante, correspondant à une même source mais avec des écrans de plomb d'épaisseur respective : 0,5 et 10 cm. On voit que la résolution du pic à 2,18 MeV reste sensiblement

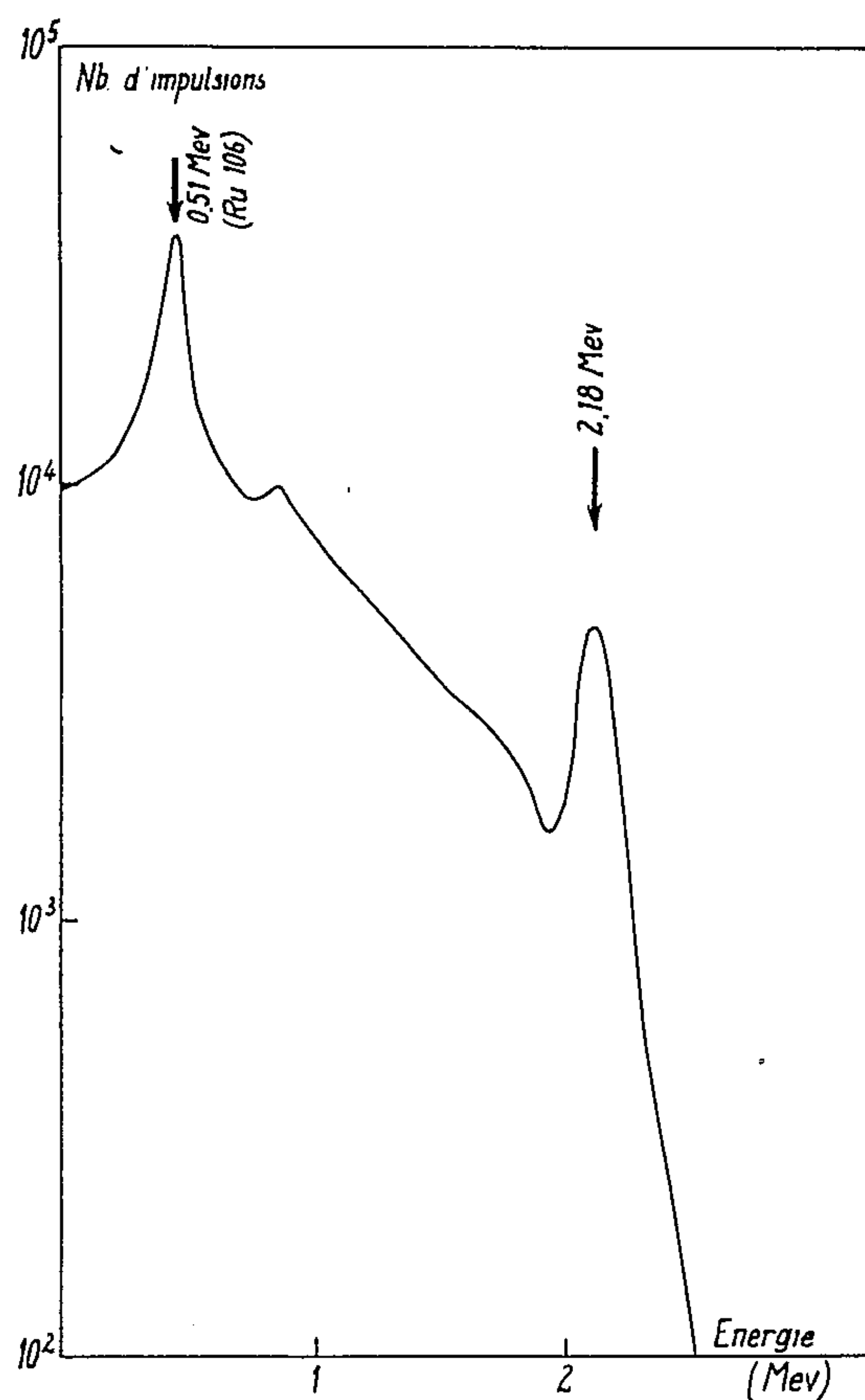


Fig. 2 *a*.
Irradié 20 mois, refroidi 3 ans.

la même et que, à activité totale constante après l'écran, le taux de comptage à 2,18 MeV serait environ 30 fois plus élevé dans le cas *c* que dans le cas *a*.

La figure 2 représente les spectres de deux échantillons de combustible, l'un (2 *a*) irradié 20 mois et refroidi 3 ans, l'autre (2 *b*) irradié 13 mois et refroidi 2 mois. Dans ces conditions très différentes, il reste possible d'effectuer un dosage sur le pic du ^{144}Pr; la seule limitation résulte de la présence de ^{140}La (période 40 h), descendant du ^{140}Ba de période 13 jours, ce qui imposera un temps minimal de refroidissement voisin d'un mois.

Le rapport des taux de combustion de ces deux échantillons est, d'après ces mesures, égal à 4, ce qui correspond sensiblement aux valeurs calculées à partir du régime de fonctionnement de la pile.

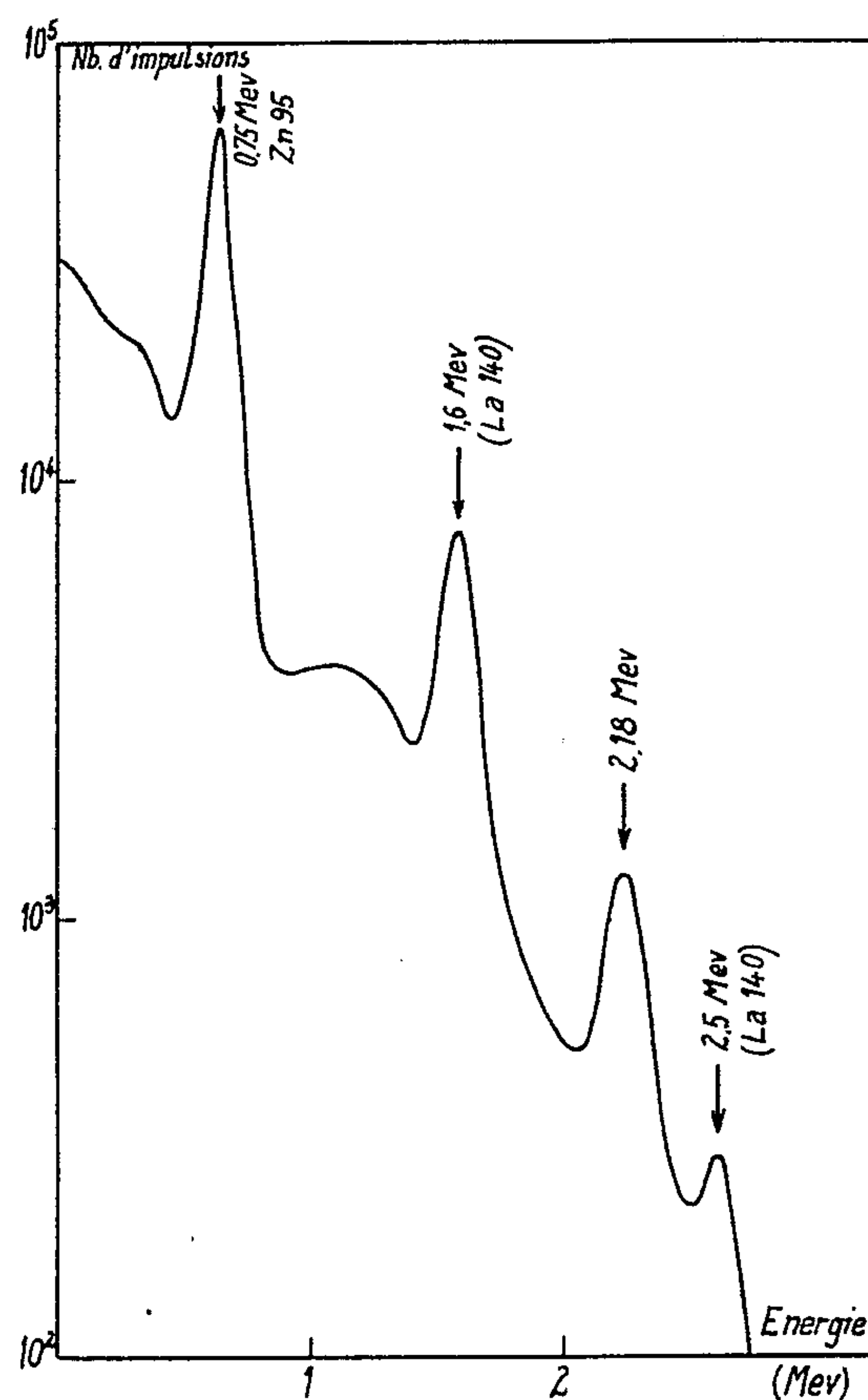


Fig. 2 *b*.

Irradié 13 mois, refroidi 2 mois.

En conclusion, nous estimons que la mesure du pic 2,18 MeV permet immédiatement une détermination relative précise du taux de combustion; nous nous proposons de calibrer le rendement de comptage afin d'effectuer des mesures absolues qui apparaissent possibles dans de nombreux cas.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) R. L. Stover et G. K. Moeller, *Methods for determining fuel burnup*, MIT-OR-6, 1961.

(2) A. J. Fudge, A. J. Wood et M. F. Bahnam, TID-7629, 1961, p. 152; R. S. Forsyth, D. G. Guthrie et A. E. Ross, TID-7629, 1961, p. 176.

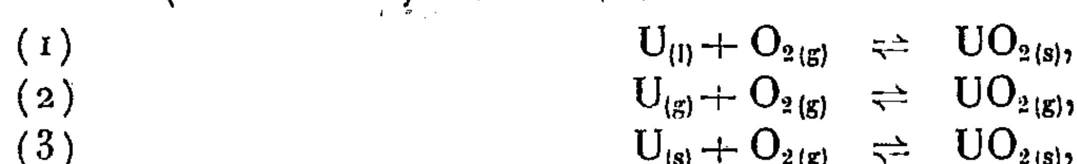
(3) T. J. Parmley, *γ-Ray scanning of spent fuels*, MTRL-231, 1953.

(4) R. J. Burian, J. E. Gates et D. N. Sunderman, TID-7599, 1960, p.382-387; D. B. West, J. B. Newton et E. D. Grazzini, TID-7599, 1960, p. 391-398; R. S. Forsyth et W. R. Diggle, IG-Memo-230, 1959.

MÉTALLURGIE. — *Vaporisation sous vide d'uranium.* Note (*) de M. **Willy-Jean Deiss**, présentée par M. Louis Néel.

On sait que le principal obstacle, pour obtenir des couches minces d'uranium par évaporation sous vide, est la forte oxydation de ce métal par l'oxygène résiduel de l'enceinte. Certains ont donc logiquement opéré sous ultra-vide afin d'abaisser la pression partielle d'oxygène ([1]). On propose ici une méthode faisant intervenir l'action désoxydante du carbone ajouté au métal à vaporiser. On examine au préalable les conditions thermodynamiques et cinétiques d'oxydation sous vide de l'uranium.

On considère trois réactions d'oxydation de l'uranium correspondant aux états dans lesquels se trouve successivement le métal au cours de l'évaporation, c'est-à-dire l'état liquide (source) gazeux (transfert) et solide (condensat) :



(1) $U_{(l)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons UO_{2(s)}$,

(2) $U_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons UO_{2(g)}$,

(3) $U_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons UO_{2(s)}$,

L'affinité de ces réactions, déterminée à des températures correspondant aux données expérimentales [2 000°K pour (1) et (2), 600°K pour (3)], est largement positive même pour des pressions d'oxygène de 10^{-10} mm de mercure. L'oxydation de l'uranium dans les conditions énoncées est donc toujours possible.

La probabilité d'interaction des molécules d'oxygène avec les atomes d'uranium, déterminée par les lois de la théorie cinétique des gaz, définit une probabilité d'oxydation, tout au moins à température élevée où l'on peut admettre que tous les chocs sont efficaces. En ce qui concerne la phase liquide, cette probabilité peut être évaluée par la loi de Graham qui donne le nombre de particules gazeuses traversant une surface unité dans l'unité de temps. On trouve ainsi le nombre de molécules d'oxygène frappant le métal liquide par seconde :

$p(O_2)$ (mm de mercure)..........	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-10}	10^{-20}
A/cm².s (2 000°K).........	$\sim 10^{16}$	10^{15}	10^{14}	10^{12}	10^{10}	1

Étant donné sa pression de vapeur élevée à cette température, l'oxyde d'uranium formé se vaporise en même temps que le métal. On constate alors, si l'on admet qu'il se forme sur le condenseur une couche métallique de 25 A/s, soit environ $1{,}35.10^{16}$ atomes d'uranium déposés par centimètre carré et par seconde, que le taux de pollution de l'uranium par l'oxyde évaporé est par exemple à 10^{-4} mm de mercure, de 50 %.

En ce qui concerne la phase gazeuse, la probabilité de choc des atomes d'uranium évaporés avec les molécules d'oxygène est fournie par la relation

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\frac{l}{\lambda}},$$

où N_0 est le nombre initial d'atomes évaporés, N le nombre d'atomes n'ayant pas subi de choc au temps t, l la distance entre la source et le condenseur, λ le libre parcours moyen dans l'oxygène porté à une température moyenne de 500°K :

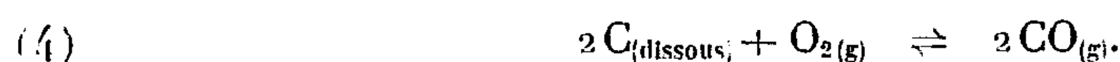
$p(O_2)$ (mm de mercure)	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-10}	10^{-20}
Proportion d'atomes d'uranium ayant subi un choc (%).......	5	0,5	négligeable			

Enfin pour la phase solide, la probabilité d'oxydation est donnée par le rapport entre le nombre de molécules d'oxygène frappant le condenseur (loi de Graham) et le nombre d'atomes d'uranium venant s'y déposer dans le même temps :

$p(O_2)$ (mm de mercure)	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-10}	10^{-20}
Rapport du nombre de particules O_2/U ..	~ 1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-16}

Ces calculs montrent d'une part que l'affinité de l'uranium pour l'oxygène est importante, même pour des pressions partielles d'oxygène très faibles (ultra-vide), d'autre part que la probabilité d'oxydation est grande pour les états condensés de l'uranium aux vides usuels.

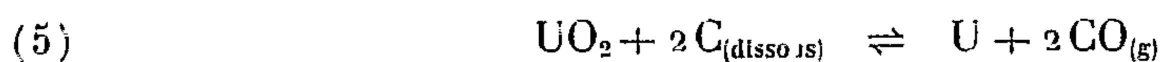
On peut espérer apporter une solution en diminuant cette affinité. Le rôle du carbone, comme on va le montrer, est précisément d'abaisser considérablement la pression partielle d'oxygène. En effet, considérons la réaction simplifiée suivante dans laquelle le carbone est à l'état dissous dans l'uranium :



$$(4) \qquad 2\,C_{(dissous)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,CO_{(g)}.$$

Si l'on se fixe l'activité du carbone ($a \sim 10^{-3}$ pour une addition de carbone de 1 %) et la pression d'oxyde de carbone ($p = 10^{-4}$ mm de mercure, pression dans l'enceinte), la pression d'oxygène en équilibre devient $p \sim 10^{-23}$ atm. Les pressions de dissociation de l'oxyde d'uranium pour les réactions (1), (2) et (3) étant respectivement de 10^{-22}, 10^{-20} et 10^{-80} atm, l'affinité de l'uranium pour l'oxygène devient pratiquement nulle pour les états liquide et gazeux. Elle reste positive pour la phase solide; mais il est bien évident, si l'on se réfère aux tableaux précédents, que la probabilité d'oxydation pour une pression partielle d'oxygène aussi faible est négligeable.

Ces conclusions ne sont toutefois valables qu'à condition que l'affinité de la réaction



$$(5) \qquad UO_2 + 2\,C_{(dissous)} \rightleftharpoons U + 2\,CO_{(g)}$$

considérée pour la phase liquide de l'uranium soit positive dans le sens de la formation de CO, ce qui est bien le cas. On trouve en effet $-\Delta G = 33\,500$ cal/2 moles CO [$U_{(liquide)}$; $UO_{2(solide)}$; $p(CO)$ 10^{-4} mm de mercure; a_c 10^{-3}; T = 2 000°K]. Un calcul similaire indique que l'affinité est également positive pour la réaction en phase gazeuse. Par contre

elle est négative pour la phase solide et l'on pourrait craindre une réoxydation de l'uranium par l'oxyde de carbone. Or l'expérience prouve qu'il n'en est rien, la température du condenseur étant vraisemblablement trop basse.

Les expériences ont été réalisées dans un appareillage d'évaporation par bombardement électronique dans lequel le faisceau d'électrons, issu d'un canon à accélération interne, frappe directement un morceau d'uranium posé dans un creuset de cuivre refroidi par circulation d'eau ([2]). Dans une première expérience on a évaporé de l'uranium pur; l'analyse par diffraction de rayons X de la couche mince condensée indique une forte contamination du métal par l'oxyde. Dans la deuxième on a évaporé de l'uranium carburé; le métal apparaît sans oxyde. Il faut noter que les intensités des raies de diffraction ne correspondent généralement pas à celles des diagrammes de poudre, les dépôts présentant pour la plupart une texture.

L'examen de dépôts effectués dans les mêmes conditions sur des grilles de microscope électronique conduit à des conclusions analogues. L'évaporation d'uranium pur donne systématiquement un diagramme d'oxyde UO_2; l'évaporation d'uranium carburé fait apparaître les raies de la phase U_α intenses et généralement ponctuées. Les valeurs des distances réticulaires observées et calculées à partir de la maille de l'uranium α sont en excellent accord entre elles.

Il faut remarquer enfin que nous n'avons jamais observé la phase α-UH_3 signalée par Rivière ([3]) à la suite des travaux de Chatterjee ([4]) et de Donohue ([5]), la température de la plaque support atteignant en cours d'évaporation une valeur nettement supérieure à la température de dissociation de ce composé.

Au contraire, l'existence, sur les diagrammes de diffraction, d'uranium comme seul constituant confirme bien l'action désoxydante du carbone.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) G. GIBBONS et J. C. RIVIÈRE, *Rapport A. E. R. E.*, M-746, septembre 1960.

(2) W. J. DEISS, H. MICHAUD et G. ANTELME, *Colloque A. I. E. A.*, Vienne, 21-25 mai 1962.

(3) J. C. RIVIÈRE, *Rapport A. E. R. E.*, R-3991, mars 1962.

(4) S. N. CHATTERJEE, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 679.

(5) J. DONOHUE, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 327.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Calculs d'équilibres d'échange d'ions. Résine base faible en milieu tamponné.* Note (*) de MM. **Éric Selegny** et **Yves Merle**, présentée par M. Georges Champetier.

La constante de distribution à l'équilibre d'un anion entre une résine base faible et une solution de base faible se calcule à partir des équations de leurs courbes de neutralisation par cet anion. Les pH expérimentaux sont en bon accord avec ceux calculés.

On cherche souvent à prévoir par le calcul la distribution d'un ion compensateur entre une résine et la solution qui l'entoure, à l'équilibre vrai ou même pour un équilibre métastable.

Prenons par exemple l'équilibre de distribution de l'ion chlorure entre une résine moyennement basique et une solution d'ammoniaque. La réaction d'échange peut s'écrire



$$RCl + NH_4OH \rightleftharpoons ROH + NH_4Cl.$$

L'expérience prouve qu'il n'est pas intéressant d'appliquer directement la loi d'action des masses à cet équilibre : en effet la « constante » (qui englobe les corrections d'activité inconnues dans la résine) varie considérablement en fonction de la force ionique de la solution et de la proportion des réactifs.

Or on peut calculer une constante stable pour chaque force ionique et prévoir toutes ses modifications, si l'on connaît les courbes de neutralisation des bases (solubles ou résines) par l'anion considéré en présence du sel de potassium correspondant. Il faut toutefois introduire un coefficient supplémentaire dans la loi d'action des masses.

Examinons de plus près l'équilibre précédent et effectuons les calculs :

1° Dans la solution, le pH satisfait à la relation d'Henderson :

$$\text{(1)} \qquad pH = pK_{Am} + \log\frac{(NH_4OH)}{(NH_4Cl)} + \log f,$$

pK_{Am} est le pK de l'ammoniaque et f, le rapport des coefficients d'activité des deux électrolytes; en première approximation nous pouvons négliger $\log f$.

2° Pour de nombreuses résines [1], la courbe de neutralisation répond dans de larges limites à la relation modifiée d'Henderson-Haaselbach :

$$\text{(2)} \qquad pH = pK'_R + n\log\frac{(ROH)}{(RCl)}.$$

Les valeurs de pK'_R et de n dépendent pour une résine donnée, de la force ionique de la solution et parfois même de la dimension des grains de l'échangeur.

A l'équilibre d'échange qui nous intéresse, le pH satisfait simultanément aux deux relations (1) et (2) qui peuvent donc être égalisées.

A l'aide des notations d'usage, définissons : c, nombre de milliéquivalents d'ammonium présents dans la solution, donc $(NH_4OH) + (NH_4Cl)$; c', capacité utilisable de la résine : $(ROH) + (RCl)$; $\alpha_0 = (NH_4Cl)/c$ au départ; $\alpha_1 =$ même rapport à l'équilibre; $x_0 = (RCl)/c'$ au départ; $x_1 =$ même rapport à l'équilibre; $\gamma = c/c'$.

Exprimons que la réaction, suivant son sens, entraîne la formation ou la disparition d'un nombre égal d'équivalents de ROH et de chlorure d'ammonium :

$$(3) \qquad (1 - x_1)c' - (1 - x_0)c' = \alpha_1 c - \alpha_0 c \qquad \text{d'où} \qquad x_1 = x_0 - \gamma(\alpha_1 - \alpha_0),$$

de (1), (2) et (3), nous obtenons à l'équilibre :

$$(4) \qquad pK_{Am} - pK'_R = \log\frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} + n \log\frac{1 - x_0 + \gamma(\alpha_1 - \alpha_0)}{x_0 - (\alpha_1 - \alpha_0)}.$$

Connaissant les conditions initiales (x_0 et α_0), il est possible de résoudre cette équation par approximations successives ou graphiquement et de connaître α_1. On calcule ensuite x_1 d'après (3) et le pH d'après (1).

Désignons par K le rapport K'_R/K_{Am}, l'équation (4) conduit alors à

$$(5) \qquad K = \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1}\left[\frac{1 - x_0 + \gamma(\alpha_1 - \alpha_0)}{x_0 - \gamma(\alpha_1 - \alpha_0)}\right]^n.$$

Cette équation se simplifie dans les cas particuliers où x_0 ou α_1 prend la valeur 0 ou 1. En outre, quand $n = 1$, l'équation (5) se réduit à une équation du second degré dont la solution s'obtient facilement.

Vérifications expérimentales. — Il est possible de réaliser les équilibres en partant au départ, soit de résines sous leur forme base libre (méthode directe), soit de résines sous leur forme chlorhydrate (méthode en retour).

1. *Alcool polyvinylique aminé.* — La forme chlorure de cet échangeur a été mise en présence de quantités variables d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium (méthode en retour).

La résine étudiée a été préparée et décrite par Merle ([2]), sa teneur en azote est de 5,6 %. Elle a été broyée en grains fins de diamètre compris entre 40 et 80 μ. Pour une durée de contact limitée, cet échangeur se comporte différemment à la neutralisation par l'acide chlorhydrique que les grains plus gros étudiés ailleurs précédemment ([3]).

Ainsi nous avons obtenu à deux forces ioniques différentes :

Force ionique en ClK	0,013	0,08
Capacité utilisable (méquiv/g)	3,05	3,18
pK'	8,25	8,85

Les résultats des équilibres sont exposés dans le tableau I. Notons que $x_0 = 1$ et $n = 1,7$. Nous avons

TABLEAU I.

Au départ.			Calculés à l'équilibre.				
Nombres de milliéquivalents de résine.	γ.	α_0.	Force ionique NH_4Cl.	α_1.	x_1.	pH déduit.	pH trouvé.
0,95	0,29	0	0,013	0,92	0,73	7,70 [a]	7,83
	0,49	0		0,87	0,57	8,08 [a]	8,18
	0,69	0		0,81	0,44	8,43	8,63
1,12	0,93	0,83	0,08	0,36	0,66	8,35	8,33
	1,86	0,70		0,24	0,55	8,72	8,71
	2,90	0,60		0,18	0,48	8,94	8,90
	4,06	0,51		0,14	0,43	9,09	9,17

(a) Valeurs obtenues graphiquement.

2. Nous avons obtenu des vérifications expérimentales tout aussi satisfaisantes, même par la méthode directe, à l'aide de celluloses aminées préparées suivant la méthode de Champetier, Montégudet et Petit [4], pour lesquelles les valeurs de pK'_R et n ont été déterminées par Sélégny [1]. Nous donnerons les résultats correspondants ailleurs.

En conclusion, l'accord entre calcul et expérience reste toujours dans les limites de l'erreur expérimentale.

On peut donc, si l'on connaît les courbes de neutralisation prévoir par cette méthode les conditions de régénération des résines par l'ammoniaque comme aussi la libération de cette base ou d'autres bases faibles (par exemple les aminoacides) de leurs sels.

Il est possible encore d'englober explicitement dans nos équations l'effet de la force ionique de la solution, la correction d'hydrolyse et les coefficients d'activité.

Nous pouvons d'autre part, employer ce raisonnement dans le cas de systèmes résine-solution tamponnés, où le pH mesuré répond à une autre relation mathématique que celles choisies pour nos exemples.

Les résolutions graphiques élargissent encore le champ d'application de ces prévisions.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) E. SELEGNY, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1291 et 1296.
(2) Y. MERLE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1425.
(3) Y. MERLE, *J. Rech. C. N. R. S.*, 51, 1960, p. 107.
(4) G. CHAMPETIER, G. MONTEGUDET et J. PETIT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1896.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire de la Faculté des Sciences de Nantes* et 8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la réaction du phosphure d'hydrogène gazeux* PH_3 *avec l'hydrogène atomique.* Note (*) de MM. **Henri Guenebaut** et **Bernard Pascat**, présentée par M. Paul Pascal.

La réaction a été réalisée dans les conditions habituelles de flammes atomiques en utilisant un mélange de PH_3 dilué dans 90 % d'argon; elle se caractérise par une émission jaune verdâtre intense et localisée. Son analyse spectrale conduit à l'observation d'émissions qui s'étendent entre 2 845 et 6 210 Å; leur identification est discutée en mettant en particulier à profit les effets isotopiques résultant de l'introduction du deutérium dans la molécule PH_3.

La réaction $PH_3 + H$ a été réalisée en phase gazeuse dans les conditions expérimentales suivantes ([1]) : pression de 0,6 à 1 mm de mercure; régime dynamique rapide (900 l/mn), chambre cylindrique à arrivée coaxiale des gaz réagissants; l'hydrogène atomique est obtenu par passage d'hydrogène commercial à travers une décharge électrique haute tension (2 kVA sous 5 000 V); suivant les expériences, le phosphure d'hydrogène a été préparé par action d'une lessive de potasse sur PH_4I ou de l'eau ordinaire (ou lourde) sur le phosphure de calcium; après passage à travers deux pièges, successivement refroidis à —20 et —60°C et destinés à éliminer l'eau et éventuellement P_2H_4, il est entraîné par le vide dans une réserve de 40 l; on y réalise sa dilution par l'argon et après homogénéisation, le mélange (à 10, 15 % de PH_3 environ) est utilisé pour la réaction.

A la sortie de la chambre, les gaz traversent un piège à azote liquide qui retient les produits condensables. Les observations spectroscopiques ont été réalisées avec un spectrographe Hilger E. 484 (50 Å/mm à 3 000 Å, 200 Å/mm à 6 000 Å) et sur plaques Kodak Oa—O et Ilford HP_3 (limites supérieures de sensibilité respectives 5 220 et 6 500 Å); en raison des difficultés expérimentales liées à la préparation et au stockage de quantités importantes de PH_3, une fente relativement large (150 μ) a été utilisée.

Observations générales. — La réaction $(A, PH_3) + H$ donne tout d'abord lieu aux faibles débits du mélange non activé, à l'apparition d'une faible luminescence verte non localisée; aux débits plus importants, une flamme jaune verdâtre très lumineuse et très localisée (5 cm² environ) apparaît. La réaction s'accompagne dès le début, du dépôt abondant d'un solide rouge brun sur les parois de la chambre et les canalisations d'aspiration en amont du piège, ce qui oblige à des nettoyages fréquents de la fenêtre d'observation.

Ce dépôt est apparemment stable à l'air bien qu'il laisse longtemps dégager une très nette odeur de PH_3; aucune postluminescence n'est observée dans le piège dont le réchauffement à l'air en fin de manipulation s'accompagne de la formation d'un produit marron qui évolue finalement vers les colorations allant du jaune orangé au rouge.

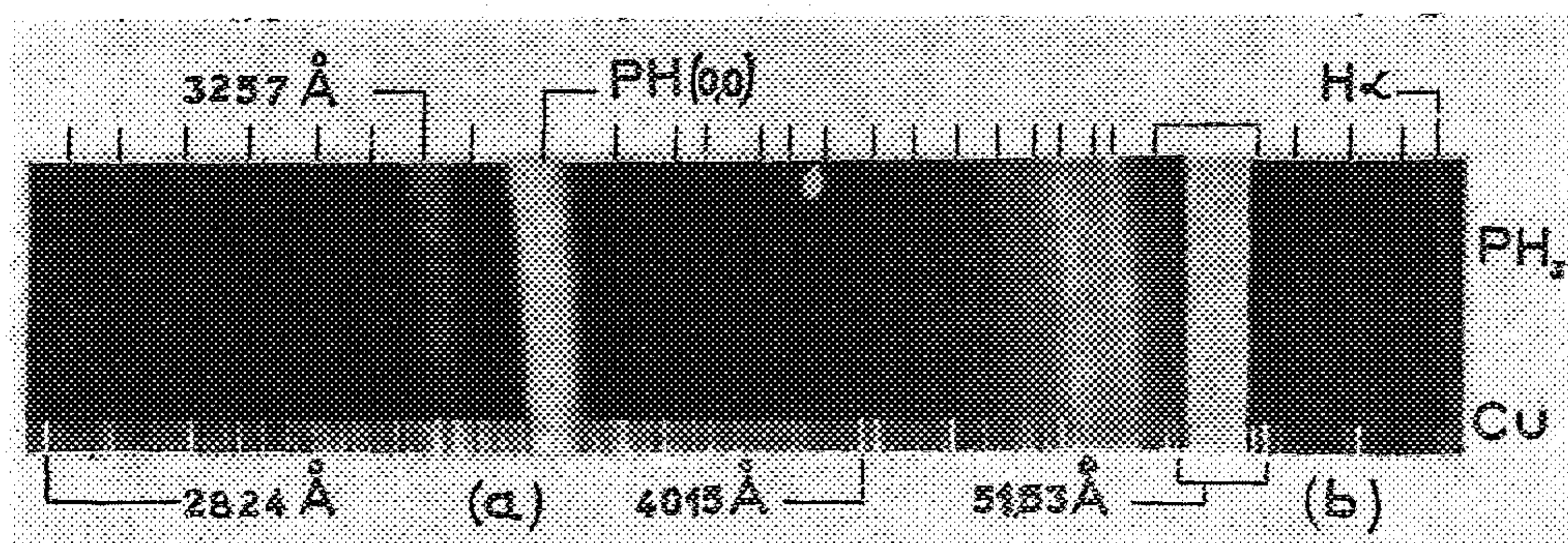
Observations spectroscopiques. — Le spectre obtenu, à partir de la flamme (A, PH_3) + H est représenté sur le cliché (*a*) pour le domaine spectral inférieur à 5 220 Å, sur le cliché (*b*) pour les longueurs d'onde supérieures.

Ces spectres se caractérisent par l'émission d'une trentaine de bandes environ dont nous avons regroupé sur le tableau : les longueurs d'onde déduites de comparaisons avec l'arc au cuivre et l'arc au fer; les intensités relatives évaluées visuellement.

Nos conditions d'enregistrement ne nous permettent pas encore d'en analyser la structure d'une manière détaillée. On peut cependant noter :

— l'absence de bandes de OH;

— *vers* 3 400 Å, une bande qui en raison de sa position, de sa grande intensité, de la nature des produits mis en jeu et de l'influence négligeable que semble avoir sur elle la présence du deutérium dans la réaction, peut vraisemblablement être attribuée à la bande (o, o) de PH ($^3\Pi - {}^3\Sigma$);



— *vers* 3 257 Å une bande moins intense que nous pensons pouvoir attribuer tout au moins partiellement à une émission parasite dont le radical PO serait responsable [([2]), ([3]), ([4]), ([5])];

— *de* 6 210 *à* 2 845 Å un large ensemble de bandes, d'intensités plus faibles que la bande (o, o) de PH; certaines à espacements très réguliers, telles que les bandes comprises entre 4 600 et 4 000 Å et celles situées à des longueurs d'onde inférieures à 3 257 Å, semblent appartenir à un même système.

Par comparaison avec des émissions connues et attribuées soit à PH_2 [Ramsay en absorption ([6])] soit à un radical polyatomique faisant intervenir H_2 [Peyron en émission ([7])] soit à P_2 ([2]), quelques correspondances de longueurs d'onde peuvent être retenues. Les distributions observées des intensités semblent cependant très différentes de celles signalées par les auteurs; en particulier s'il ne paraît pas impossible d'attribuer les bandes situées aux $\lambda < 3\,257$ Å à certaines bandes de P_2, il semble cependant que l'intervention effective de cet émetteur aurait dû normalement nous conduire à l'observation d'émissions à des λ bien inférieures à 2 845 Å où les bandes les plus intenses de P_2 sont généralement signalées.

Effets isotopiques. — A l'issue de quelques enregistrements réalisés jusqu'ici sur la flamme (A, PD_3) + H, seules des observations relatives aux quatre bandes supérieures de notre tableau ont pu être effectuées; des déplacements isotopiques très nets ont été enregistrés; ils sont indiqués, sur le tableau et correspondent à un resserrement des bandes autour de la bande à 5 517 Å qui ne semble soumise à aucun effet isotopique appréciable. On peut donc considérer que l'émetteur responsable de ces bandes contient de l'hydrogène en provenance de la molécule PH_3.

PH_3.			PD_3.	Δν(cm⁻¹)		PH_3.		
Limites (Å).	λ milieu (Å).	I.	λ milieu (Å).	Observé.	Calculé.	Limites (Å).	λ milieu (Å).	I.
–	6 210	6	6 025	494	570	3 840-3 810	3 825	2
–	5 850	8	5 750	297	291	3 740-3 700	3 720	2
–	5 517	6	5 517	∼0	–	3 680-3 625	3 652 (*d*)	1
5 220-5 140	5 180	4	5 255	276	327	3 540-3 520	3 530	2
5 004-4 930	4 967	8	–	–	–	3 425-3 375	3 400	10
4 905-4 820	4 862	3	–	–	–	3 335-3 320	3 327	1/2
4 785-4 692	4 738	8	–	–	–	3 279-3 235	3 257	5
4 650-4 590	4 620	5	–	–	–	3 210-3 190	3 200	1/2
4 567-4 440	4 503	4	–	–	–	3 140-3 110	3 125 (*d*)	1
4 385-4 325	4 355	3	–	–	–	3 055-3 035	3 045	2
4 249-4 184	4 216	3	–	–	–	2 975-2 965	2 970	3
4 130-4 055	4 092	3	–	–	–	2 915-2 895	2 905	2
3 970-3 920	3 945 (*d*)	2	–	–	–	2 865-2 845	2 855	2
3 910-3 875	3 892	1	–	–	–	–	–	–

(*d*) Bande diffuse.

Pour tenter d'interpréter ces déplacements examinons le cas où cet émetteur serait le radical PH; la transition mise en jeu semblerait alors correspondre à une bande (0, 0) à 5 517 Å soit à une contribution électronique $\nu_e = 18\ 120\ \text{cm}^{-1}$; la constante de déplacement isotopique de PH peut-être calculée à partir des masses atomiques $\rho = \sqrt{\mu_{PH}/\mu_{PD}} = 0{,}718$ (μ, masse réduite); en admettant approximativement que $\nu_{PH} = \nu_e + \nu_v$ et $\nu_{PD} = \nu_e + \rho\nu_v$, on en déduit

$$\Delta\nu = \nu_{PD} - \nu_{PH} = -(1-\rho)\,\nu_v;$$

cette expression nous conduit aux valeurs calculées signalées sur le tableau ; compte tenu du caractère approximatif de ce calcul et de la très faible dispersion de nos enregistrements, l'accord avec les valeurs observées semble pouvoir être considéré comme assez satisfaisant.

Signalons enfin à propos d'une analyse antérieure du comportement de PH_3 dans l'onde de choc ([8]) que l'étude de PD_3 nous conduit actuellement à admettre entre 3 200 et 3 600 Å, la superposition, aux bandes de PH, d'émissions vraisemblablement attribuables à PO. Une analyse

détaillée des résultats obtenus dans ce domaine et des expériences complémentaires sur le comportement du PH_3 vis-à-vis des espèces atomiques sera présentée ultérieurement.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) H. GUENEBAUT et M. LATOUR, *J. Chim. Phys.*, 59, n° 9, 1962, p. 970-979.
(2) R. W. B. PEARSE et A. G. GAYDON, *The Identification of molécular Spectra*, Chapman and Hall, London.
(3) A. PETRIKALN, *Z. Physik*, 51, 1928, p. 395-409.
(4) R. RAMANADHAM, G. V. S. R. RAO et C. RAMASASTRY, *Indian, J. Phys.*, 29, 1946, p. 161-166.
(5) A. DRESSLER, *Helv. Phys. Acta*, 28, 1955, p. 317-318.
(6) D. A. RAMSAY, *Nature*, 178, 1956, p. 374.
(7) LAM THANK MY et M. PEYRON, *J. Chim. Phys.*, 59, nos 7-8, 1962, p. 688-695.
(8) H. GUENEBAUT et B. PASCAT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1741.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences de Reims, 26, rue Simon, Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Hydrolyse des mélanges de mono et dicarbure d'uranium.* Note (*) de MM. **Jean Besson**, **Pierre Blum** et **Jean Spitz**, transmise par M. Louis Néel.

L'hydrolyse en milieu neutre ou acide des mélanges de mono et dicarbure d'uranium conduit à la formation d'un mélange complexe d'hydrocarbures gazeux et condensés, saturés et éthyléniques. Le pourcentage en hydrocarbures pairs de l'ensemble des hydrocarbures dégagés, croît avec la teneur en dicarbure et tend vers 100 % pour le dicarbure pur. Le mécanisme de réaction proposé rend compte de ces faits.

L'hydrolyse du dicarbure d'uranium UC_2 a fait l'objet d'un certain nombre de travaux [(1) à (7)], mais la stœchiométrie des carbures étudiés est très douteuse et, de fait, ce dicarbure ne semble pas avoir encore été obtenu pur à température ambiante (8). C'est pourquoi, comme suite à un précédent travail [(9), (10)], nous étudions ici l'action de l'eau et de l'acide chlorhydrique sur des mélanges bien définis de mono et dicarbure d'uranium. Le comportement du dicarbure pur s'en déduira par extrapolation.

Tous les échantillons utilisés sont obtenus par fusion réductrice et carburante à l'arc, sous atmosphère d'argon, d'un mélange convenable de dioxyde d'uranium et de carbone. Le tableau I résume leur composition.

Tableau I.

Échantillon.	U total (%).	C total (%).	C libre (%).	C combiné (%).	UC (moles %).	UC_2 (moles %).
1.......	94,65	5,3	–	5,3	88,5	11,5
2.......	93,70	6,1	–	6,1	70,2	29,8
3.......	92,75	7,2	–	7,2	45	55
4.......	89,65	9,95	1,55	8,4	17,5	82,5

La teneur en azote de tous ces échantillons est d'environ 500.10^{-6}.

a. Action de l'eau. — L'eau liquide hydrolyse les mélanges UC-UC_2 avec une vitesse qui n'est notable qu'au-dessus de 60°C. L'uranium passe quantitativement sous forme d'oxyde hydraté UO_2, n H_2O insoluble. Le tableau II donne, pour chaque échantillon, la composition en volumes pour 100, déterminée par spectrométrie de masse, de la phase gazeuse obtenue par hydrolyse à 100°C.

Tableau II.

Échantillon.	H_2.	CH_4.	C_2H_4.	C_2H_6.	C_3H_8.	C_4H_8.	C_4H_{10}.
1........	10,85	81,6	0,25	5,7	0,75	0,4	0,45
2........	10,6	66,6	1,45	16,15	1,25	1,9	2,05
3........	14,45	50,1	2,7	23,2	1,55	3,95	4,05
4........	25,4	18,95	4,4	38,6	2,1	5,75	4,8

Il y a, en outre, formation d'hydrocarbures condensés en quantité croissante avec la teneur en dicarbure de l'échantillon considéré. L'analyse

qualitative et semi-quantitative de ces produits, par spectrométrie de masse, spectrométrie infrarouge et chromatographie, a montré qu'ils sont constitués en grande majorité par des hydrocarbures polyéthyléniques pairs.

b. Action de l'acide chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique 3N attaque les mélanges UC-UC_2 dans les mêmes conditions que l'eau, l'uranium passant quantitativement sous forme d'ions U^{4+}. Il y a encore formation de produits condensés, mais en quantité plus faible que dans le cas de l'eau. Le tableau III donne la composition, en volumes pour 100, des phases gazeuses obtenues par hydrolyse acide à 80°C.

TABLEAU III.

Échantillon.	H_2.	CH_4.	C_2H_4.	C_2H_6.	C_3H_6.	C_3H_8.	C_4H_8.	C_4H_{10}.
1........	5,1	87,2	0,8	4,9	0,3	0,6	0,7	0,4
2........	7,6	76,95	1,7	9,85	0,3	1,2	1,3	1,1
3........	11,2	60,35	4,2	18,55	0,2	1,4	2,75	1,35
4........	14,6	24,9	9,0	40,35	0,1	2,45	5,6	3,0

Les figures 1 et 2 représentent, dans les deux cas étudiés, l'évolution en fonction de la teneur en dicarbure des pourcentages en hydrocarbures pairs (courbes *a*) et en hydrocarbures éthyléniques (courbes *b*) par rapport à l'ensemble des hydrocarbures gazeux. On remarquera que l'extrapolation des courbes *a* conduit à une teneur de 100 % en hydrocarbures pairs pour les produits d'hydrolyse du dicarbure UC_2 pur.

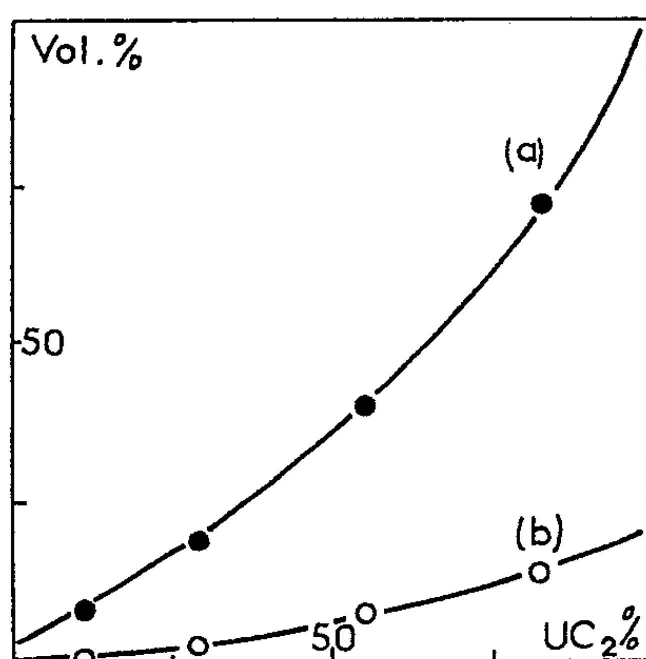


Figure 1

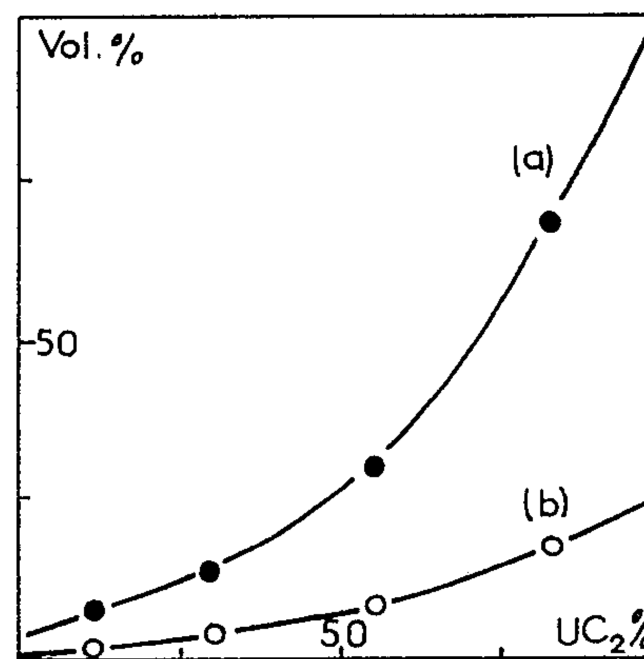


Figure 2

c. Mécanisme de la réaction. — Le dicarbure d'uranium possède une structure analogue à celle du carbure de calcium, mais les groupements C_2 y sont neutres et la distance C—C est égale à 1,34 Å [(11), (12)] au lieu de 1,20 Å. Cette distance correspond à une double liaison. Par un mécanisme analogue à celui proposé pour l'hydrolyse du monocarbure (9), on peut donc admettre, au cours de l'hydrolyse de UC_2, la formation primaire de radicaux $>C=C<$ qui se combinent ensuite entre eux pour conduire à des

hydrocarbures plus ou moins condensés, mais toujours constitués par un nombre pair d'atomes de carbone. Ce mécanisme rend également compte de l'absence d'acétylène dans les gaz dégagés et du caractère polyéthylénique des hydrocarbures condensés.

En définitive, l'hydrolyse du dicarbure d'uranium pur conduirait à la formation d'hydrogène et d'hydrocarbures gazeux et condensés, tous à nombre pair d'atomes de carbones. Par contre, si du monocarbure est présent dans l'échantillon, l'hydrolyse de ce dernier se superpose à celle du dicarbure UC_2. La teneur en hydrocarbures pairs et celle en hydrocarbures éthyléniques est alors fonction de la teneur en dicarbure de l'échantillon et l'on constate même la présence, en petite quantité dans les produits condensés, d'hydrocarbures dont la chaîne se termine par un groupement $\equiv$CH.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) H. MOISSAN, *Bull. Soc. Chim.*, Paris, 17, 1897, p. 14.
(2) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, 127, 1898, p. 911.
(3) P. LEBEAU et A. DAMIENS, *Bull. Soc. Chim.*, Paris, 156, 1914, p. 1987.
(4) P. LEBEAU et A. DAMIENS, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 367.
(5) P. LEBEAU et A. DAMIENS, *Ann. Chim.*, 8, 1917, p. 221.
(6) L. M. LITZ, *Ph. D. Dissertation*, Ohio State University, 1948.
(7) C. P. KEMPTER, *J. Less Common Metals*, 4, 1962, p. 419.
(8) J. BESSON, P. BLUM, PH. GUINET et J. SPITZ, *Note C. E. A.* (sous presse).
(9) G. BAUDIN, J. BESSON, P. BLUM et J. SPITZ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4179.
(10) G. BAUDIN, J. BESSON, P. BLUM et J. SPITZ, *Note C. E. A.*, n° 397, 1962.
(11) M. ATOJI et R. C. MEDRUD, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 332.
(12) A. E. AUSTIN, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 159.

(Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Quelques aspects nouveaux de la décomposition du protoxyde de fer.* Note (*) de MM. **Toshio Herai** et **Jack Manenc**, transmise par M. Georges Chaudron.

La décomposition du protoxyde de fer au-dessous de 350° se produit en trois stades. Ils sont mis en évidence par la diffraction des rayons X, la micrographie et le thermomagnétomètre. La stabilisation après cyclage est due à la recristallisation.

Depuis les premiers travaux de Chaudron et de ses élèves [(1), (2), (3)], de nombreuses études ont été consacrées à la décomposition du protoxyde de fer au-dessous de 570°C, mais il restait quelques points obscurs. Récemment, il a été montré (4) à l'aide de la diffraction des rayons X que la transformation commence par un stade de pré-précipitation. En cherchant à mettre en évidence ce stade par la micrographie, nous avons trouvé quelques résultats nouveaux concernant la précipitation de la magnétite.

Méthode expérimentale. — Le protoxyde était préparé par oxydation de plaquettes de fer pur dans de l'hydrogène humide. Après homogénéisation à 1000°C pendant 16 h sous vide en contact avec du fer, refroidissement rapide jusqu'à la température ambiante, et revenu entre 150 et 500°C dans des ampoules de verre vidées et scellées, les couches obtenues étaient polies mécaniquement, électrolytiquement et parfois attaquées avant examen.

Résultats. — On distingue nettement trois stades pour la décomposition entre 150 et 350°C; nous les appellerons transformations T_1, T_2, T_3.

T_1 est caractérisée par l'apparition sur les diagrammes de rayons X de satellites au voisinage immédiat des taches du protoxyde, mais aussi de taches floues qui ne correspondent pas à la magnétite. Ces taches sont attribuées à la précipitation en plaquettes sur les plans $\{100\}$ d'une phase pauvre en fer que nous appellerons P'. Sa structure n'est pas encore déterminée, mais elle semble cubique et formée à partir de la structure type NaCl de FeO par arrangement des lacunes dans une maille plus grande.

T_2 débute peu après T_1; elle est caractérisée par l'apparition de la magnétite. Les réflexions de celle-ci n'apparaissent pas immédiatement sur les diagrammes de diffraction; cependant elle est visible au microscope

Explication des figures.

Fig. 1. — Protoxyde de fer vieilli à 250°C, 10 h (contraste de phase). (G × 525.)
Fig. 2. — Protoxyde de fer vieilli à 350°C, 1 h. (G × 600.)
Fig. 3. — Protoxyde de fer vieilli à 400°C, 2 h. (G × 200.)

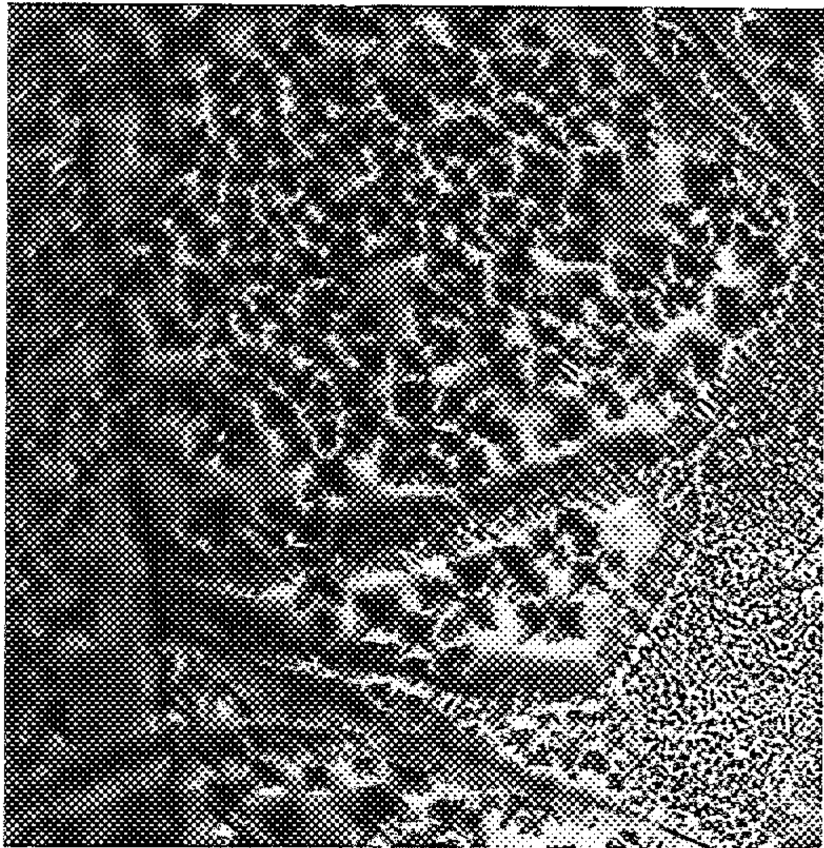


Figure 1.

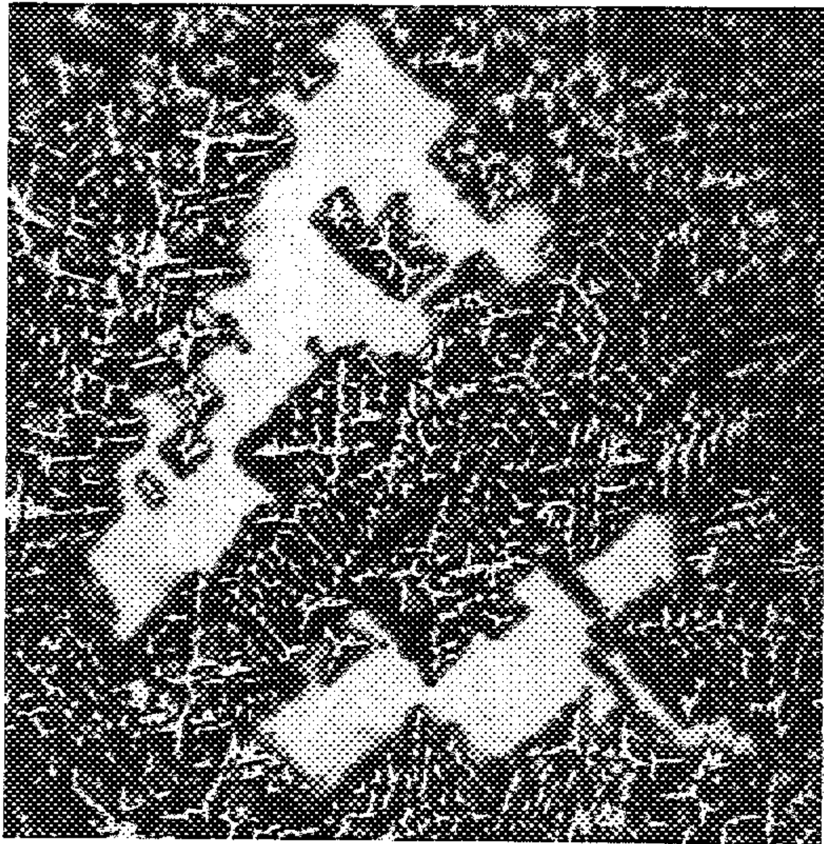


Figure 2.

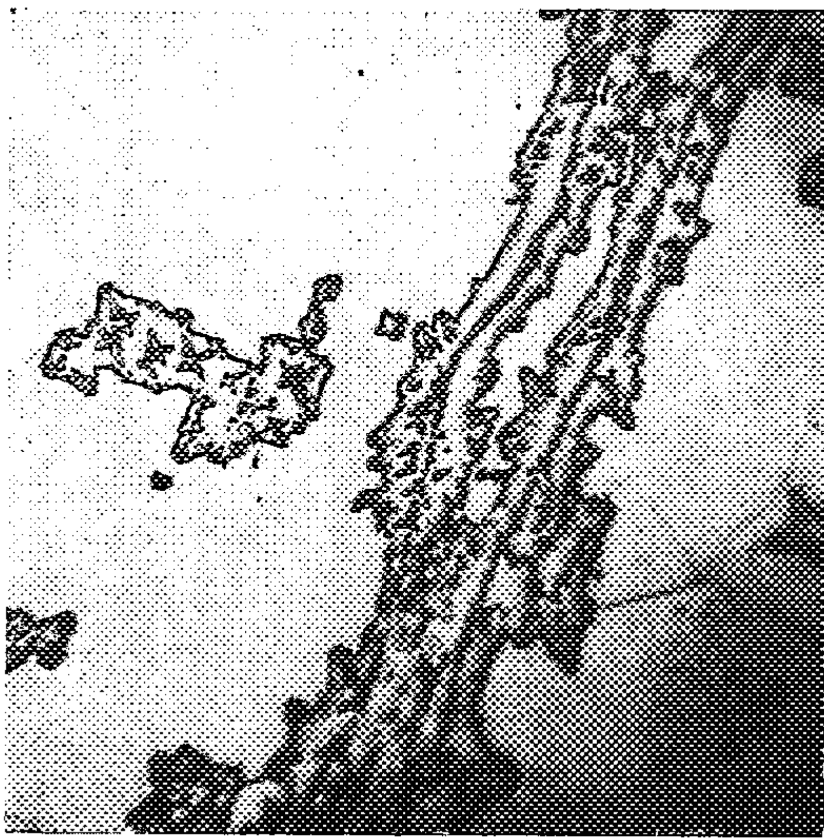


Figure 3.

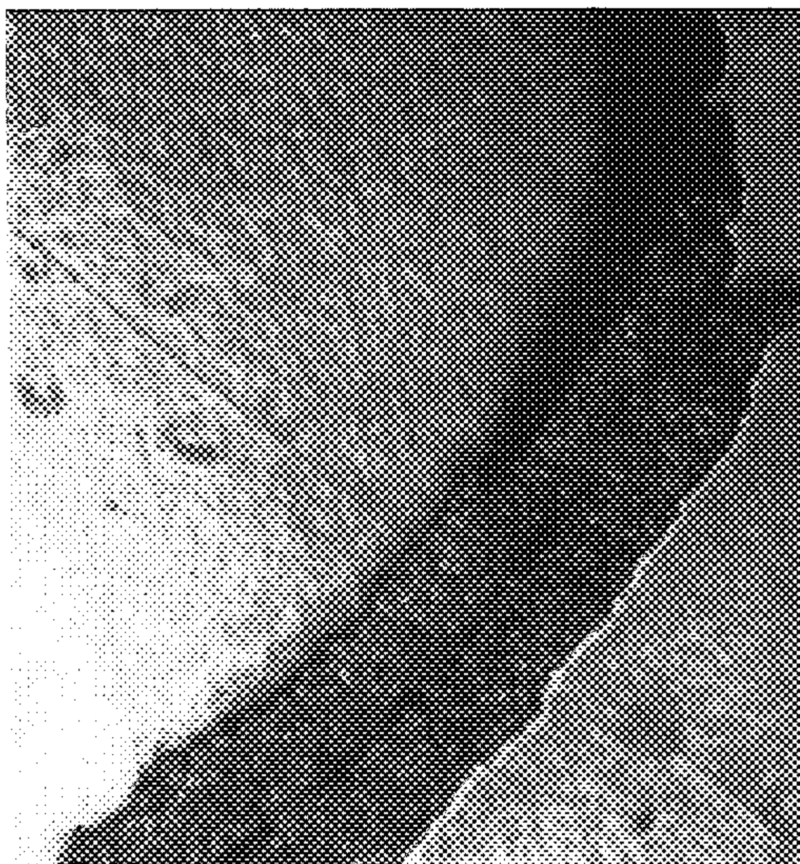


Figure 4.

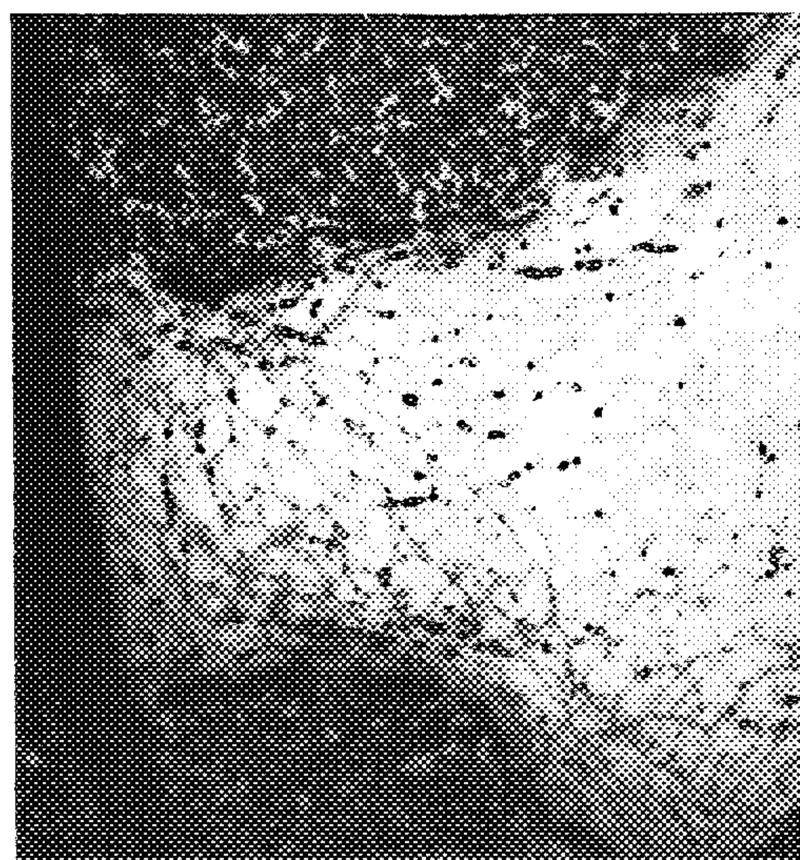


Figure 5.

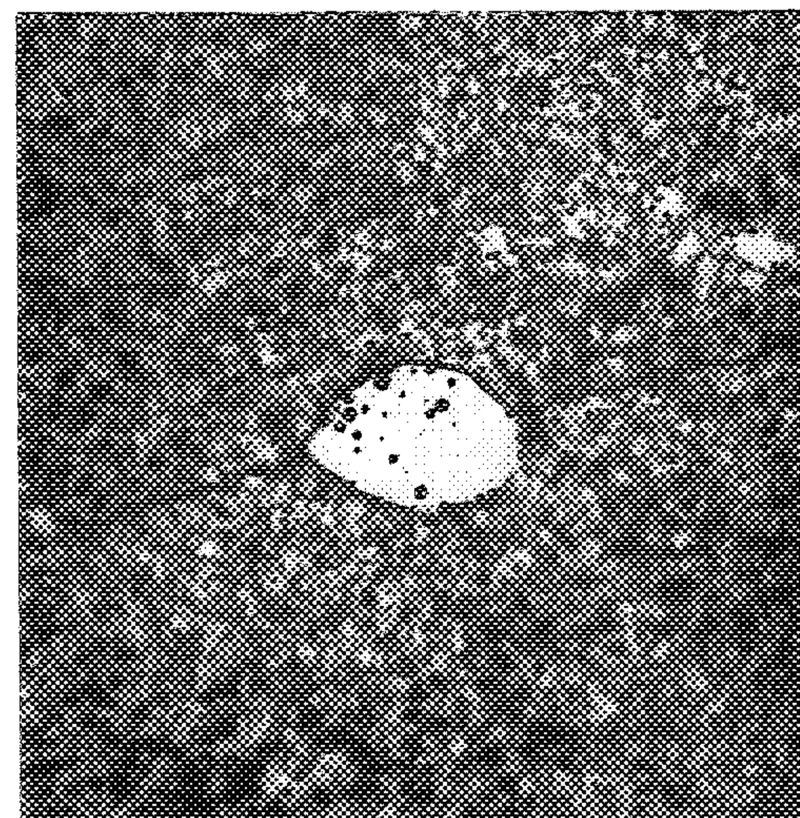


Figure 6.

Fig. 4. — Protoxyde de fer vieilli à 200°C, 480 h (contraste de phase). (G × 525.)
Fig. 5. — Protoxyde de fer vieilli à 300°C, 26 h; reporté ensuite à 800°C, 1 h (G × 400.)
Fig. 6. — Protoxyde de fer vieilli à 350°C, 40 h; reporté ensuite à 800°C, 1 h. (G × 400.)

et décelable au thermomagnétomètre. Les dislocations dispersées et les sous-joints de polygonisation sont les lieux de formation des germes de magnétite, à partir desquels une croissance dendritique se produit avec enrichissement en fer du protoxyde. Les dendrites se forment sur les plans { 100 }. La figure 1 montre cet aspect de la réaction pour un échantillon vieilli 10 h à 250°C. La progression de T_2 s'accompagne de la disparition de P', moins stable que la magnétite; sa vitesse dépend du nombre initial de dislocations et de sous-joints; elle est maximale à 350°C environ. Sur la figure 2 on voit des dendrites formées à cette température au

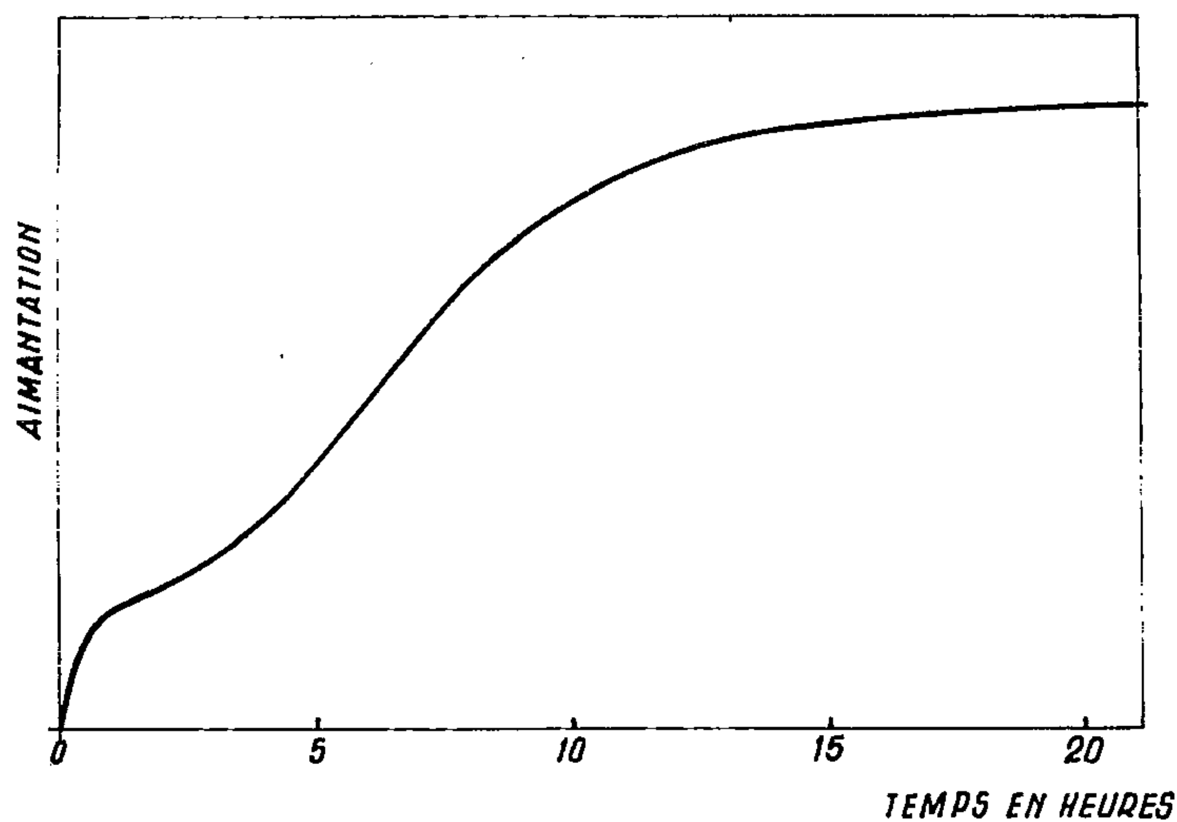


Fig. 7. — Courbe d'aimantation en fonction du temps à 350°.

bout de 1 h et une zone où subsistent vraisemblablement des plaquettes de P'. A 400°C, T_1 n'existe pas et T_2 est très lente. Après 2 h à cette température on voit des précipités de magnétite de forme étoilée (*fig.* 3), autour desquels le polissage électrolytique révèle une phase à réactivité chimique différente de celle de la matrice; elle est constituée par du protoxyde métastable enrichi en fer dont l'existence a été signalée autrefois et dont la maille est plus grande que celle du protoxyde trempé [(1), (2)]. Au-dessus de 450°C, T_2 ne se produit pas.

T_3 est la phase finale de la décomposition en fer et en magnétite. Elle débute au-dessous de 450°C aux joints des grains et affecte le protoxyde métastable formé pendant T_2. Elle apparaît dès 200°C environ en liserés bordant les joints (*fig.* 4), ou en nodules vers 350°C. Les dendrites de T_2 restent englobées dans la nouvelle structure et à 400°C on distingue très bien au sein de T_3 des étoiles de magnétite formées pendant le stade précédent. Au-dessus de 450°C la réaction T_3 se produit seule dans du protoxyde n'ayant subi aucune transformation. En général elle suit un

front qui part de la surface ou de fissures, puis qui progresse dans l'échantillon sans se préoccuper des joints de grains.

Les courbes obtenues à l'aide du thermomagnétomètre Chevenard ont confirmé l'existence à basse température des deux derniers stades. Elles comportent deux parties qui correspondent à T_2 et T_3 (*fig.* 7). Il est difficile d'étudier l'influence de la température sur la vitesse de décomposition, car on ne peut préparer deux échantillons identiques du point de vue du nombre des dislocations et des sous-joints. Les échantillons préparés à haute température ont en général des sous-joints peu nombreux et sont plus stables [(2), (3)] que les échantillons à grains et sous-grains fins préparés à température moyenne. Il n'est pas possible non plus d'utiliser le même échantillon plusieurs fois car T_2 et T_3 provoquent des perturbations irréversibles; c'est ce qu'a montré une série d'essais au cours desquels des échantillons ont été soumis à des cycles thermiques, traitement qui, on le sait, peut tendre à stabiliser le protoxyde (2). La structure a été étudiée à chaque étape du cyclage et l'on a fait varier la durée du maintien à basse température pour avoir soit T_2, soit T_3 partielle, soit T_3 complète. Les résultats peuvent être résumés de la façon suivante :

Si la transformation étant limitée à T_2 par un traitement de 16 h à 250°C par exemple, on reporte à 700 ou 800°C l'échantillon, le protoxyde formé à nouveau présente une structure peu perturbée. Les dislocations isolées sont plus nombreuses qu'à l'état initial; cependant la diffraction des rayons X ne montre qu'un élargissement faible des taches. Par contre, la transformation complète étant achevée après 40 h à 350°C et l'échantillon reporté à 700 ou 800°C, on constate que la structure du protoxyde est très disloquée. Les taches de diffraction sont élargies et floues. On voit un fouillis de dislocations qui peut, suivant la durée de maintien à 700 ou 800°C, évoluer en cellules. On distingue encore l'emplacement des anciens joints de grains.

La figure 5 correspond à un cas intermédiaire où T_3 n'était pas complète. Le traitement était le suivant : 26 h à 300°C suivies de 1 h à 800°C. La zone sombre correspond à T_3 et la zone claire à T_2. Dans cette dernière zone les dislocations sont arrangées en cellules. Elles proviennent vraisemblablement de la déformation plastique provoquée par T_3, déformation qui intervient en même temps que la fissuration pour relâcher les contraintes dues au changement de volume spécifique. La figure 6 montre l'apparition d'un germe de recristallisation sur un joint de grain dans un échantillon préalablement transformé en T_3 et porté 1 h à 800°C.

A 900°C la recristallisation complète se produit rapidement. Les grains nouveaux ont une bonne perfection, mais leur taille est limitée par la fissuration. Ils sont plus stables lors d'une transformation ultérieure au-dessous de 400°C.

Ces derniers résultats montrent que pour stabiliser le protoxyde saturé en fer, il est nécessaire qu'il soit complètement transformé, puis traité

au-dessus de 800°C, sinon il risque d'être moins stable qu'à l'état initial. Ils apportent la preuve que la stabilisation est due à la recristallisation comme l'avaient suggéré plusieurs auteurs (2).

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) G. Chaudron et Forestier, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 2173.

(2) G. Chaudron et J. Benard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, D 80, 1949.

(3) R. Collongues, *Thèse*, Paris, n° 3805, 1954.

(4) J. Manenc, G. Vagnard et J. Benard, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1777.

CHIMIE MINÉRALE. — *Transformation magnétique de la goethite en milieu alcalin et en présence d'ions ferreux.* Note (*) de MM. **Jean-Camille Petit**, **Laszlo Bäcker** et **Eugène Herzog**, présentée par M. Georges Chaudron.

La transformation de la goethite (α-FeOOH) en magnétite (Fe_3O_4) dans une solution de soude concentrée à l'ébullition et en présence d'ions ferreux s'effectue par l'intermédiaire d'un ferrite de sodium ($NaFeO_2\beta$) et d'un ferroate de sodium [$Fe(ONa)_2$].

Le traitement alcalin des minerais siliceux lorrains ([1]) conduit à un concentré riche en fer, constitué essentiellement d'oxydes ferromagnétiques. Nous avons trouvé que la condition nécessaire pour obtenir ces oxydes ferromagnétiques en milieu sodique concentré à la température d'ébullition est qu'il y ait dans le minerai, du fer à l'état ferreux et ferrique (sesquioxyde de fer hydraté). Or, les minerais lorrains à base de goethite (α-$Fe^{III}OOH$) contiennent de la sidérose, de la pyrite et des chlorites, produits renfermant du fer ferreux. Pour simplifier la recherche du mécanisme de la transformation magnétique, nous avons étudié la réaction de la goethite et du carbonate de fer dans la soude concentrée à l'ébullition. La goethite (*fig.* 1 *a*) a été préparée par oxydation ménagée d'une solution de sulfate ferreux neutralisée par la soude et le carbonate de fer, au moment de chaque essai, par neutralisation d'une solution de sulfate ferreux par le bicarbonate de sodium.

Les résultats sont les suivants :

a. le spectrogramme X de la goethite orthorhombique n'apparaît pratiquement plus après le traitement de celle-ci dans la soude à 44 % (Na_2O : 500 g/l) à l'ébullition (134°C) pendant 45 mn. Les raies de diffraction des rayons X (*fig.* 1 *b*) correspondent à celles du ferrite de sodium $NaFeO_2\beta$ de structure orthorhombique [([2]), ([3]), ([4])]. La courbe thermogravimétrique de ce produit (*fig.* 2) n'indique plus qu'une perte de poids de 0,7 % vers 290°C (température de déshydratation de la goethite en sesquioxyde de fer rhomboédrique), alors qu'elle était de 10 % avant réaction, soit la perte de poids théorique d'un monohydrate FeOOH;

b. la courbe *a* de la figure 3 montre que, dans la soude de différentes concentrations, après 45 mn d'ébullition, la dissolution du fer à partir de carbonate de fer synthétique, augmente rapidement au-delà de 40 %. La solution est alors verte et contient des ions ferreux sous forme de ferroate de sodium $Fe(ONa)_2$ ([5]). Par dilution de cette solution, on obtient en effet un précipité blanc d'hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$.

Si l'on ajoute au ferrite de sodium dans la soude à l'ébullition, du carbonate ferreux, on observe un changement rapide de coloration du jaune au noir et le composé formé est ferromagnétique. Le spectrogramme X de ce produit montre (*fig.* 1 *c*) qu'il est constitué essentiellement d'une

phase de structure Spinelle, il apparait également des traces de goethite (autant qu'il en restait après la réaction de déshydratation). Le ferrite de

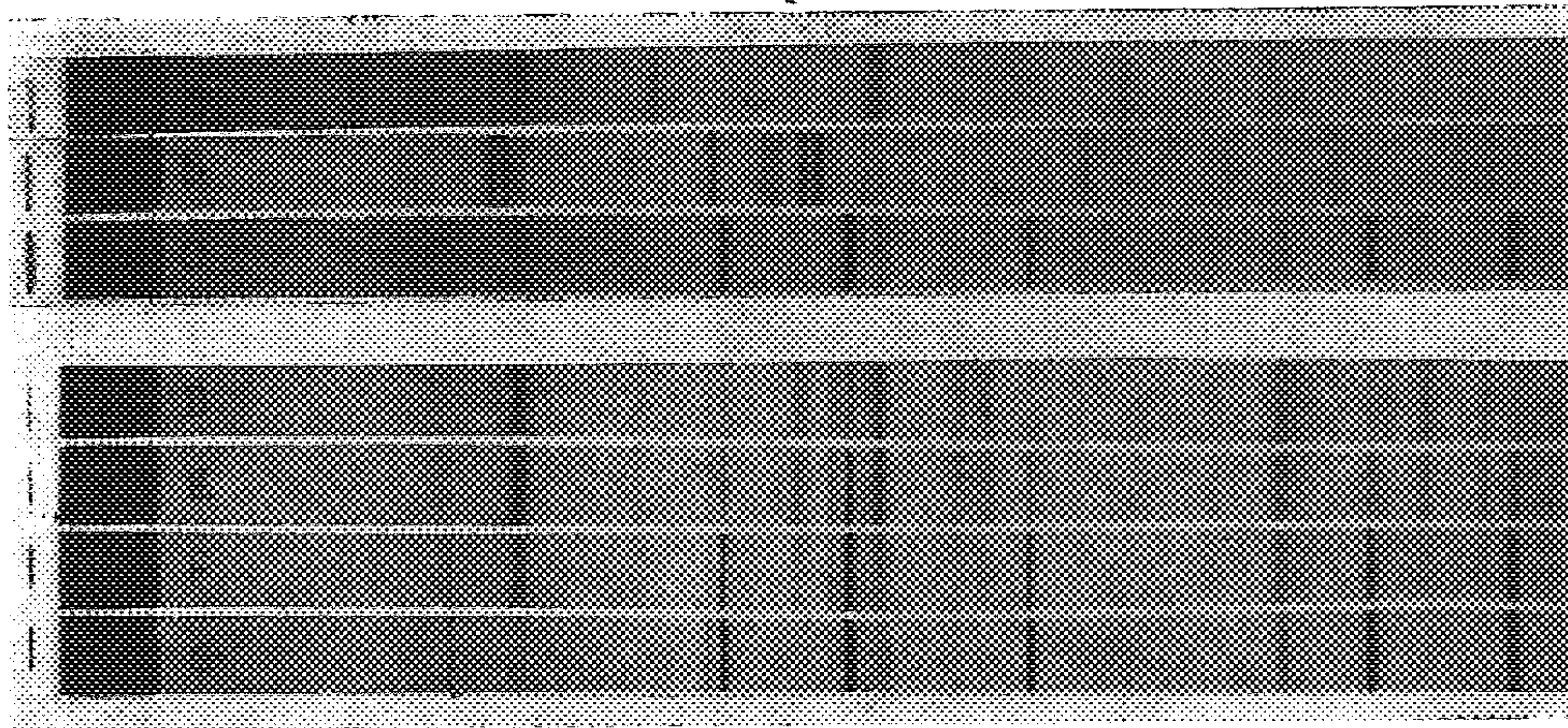


Fig. 1. — Spectrogrammes X.

a, goethite synthétique; *b*, ferrite de sodium $NaFeO_2\beta$ + traces de goethite; *c*, magnétite + traces de goethite; *d*, goethite + carbonate de fer dans la soude à 44 % après 10 mn; *e*, 20 mn; *f*, 30 mn; *g*, 60 mn d'ébullition (rayonnement K_α du fer).

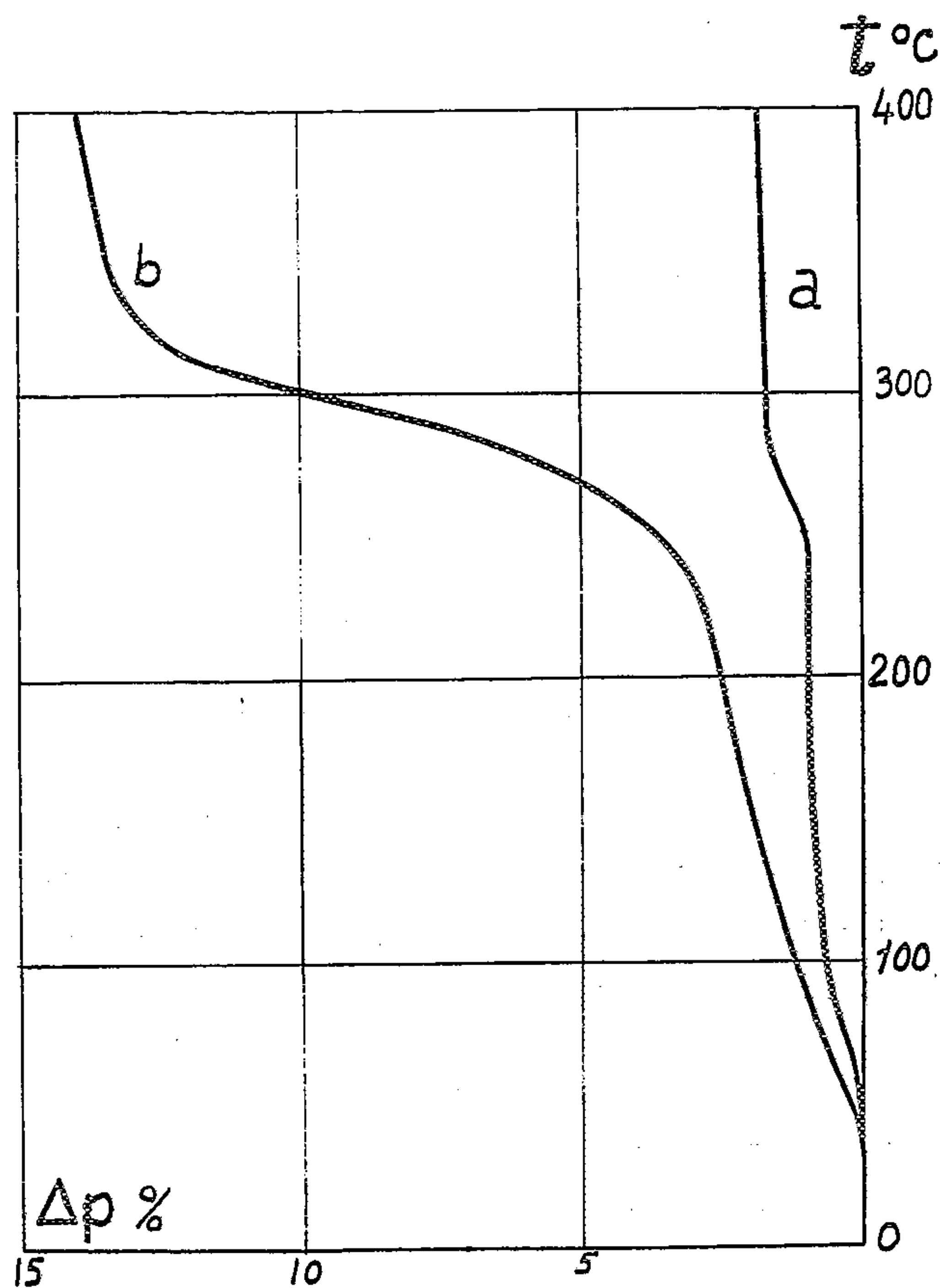


Fig. 2. — Courbes thermogravimétriques de la goethite avant (*b*) et après (*a*) le traitement alcalin.

sodium β a donc réagi avec le sel ferreux pour former un composé dont le paramètre de maille $a = 8{,}39$ Å est égal à celui de la magnétite et dont le point de Curie à 580°C correspond au point de Curie de la magnétite. Au cours de cette réaction, le rapport solide-liquide était de 1 : 30 et le rapport Fe^{2+}/Fe_{tot} de 1 : 3.

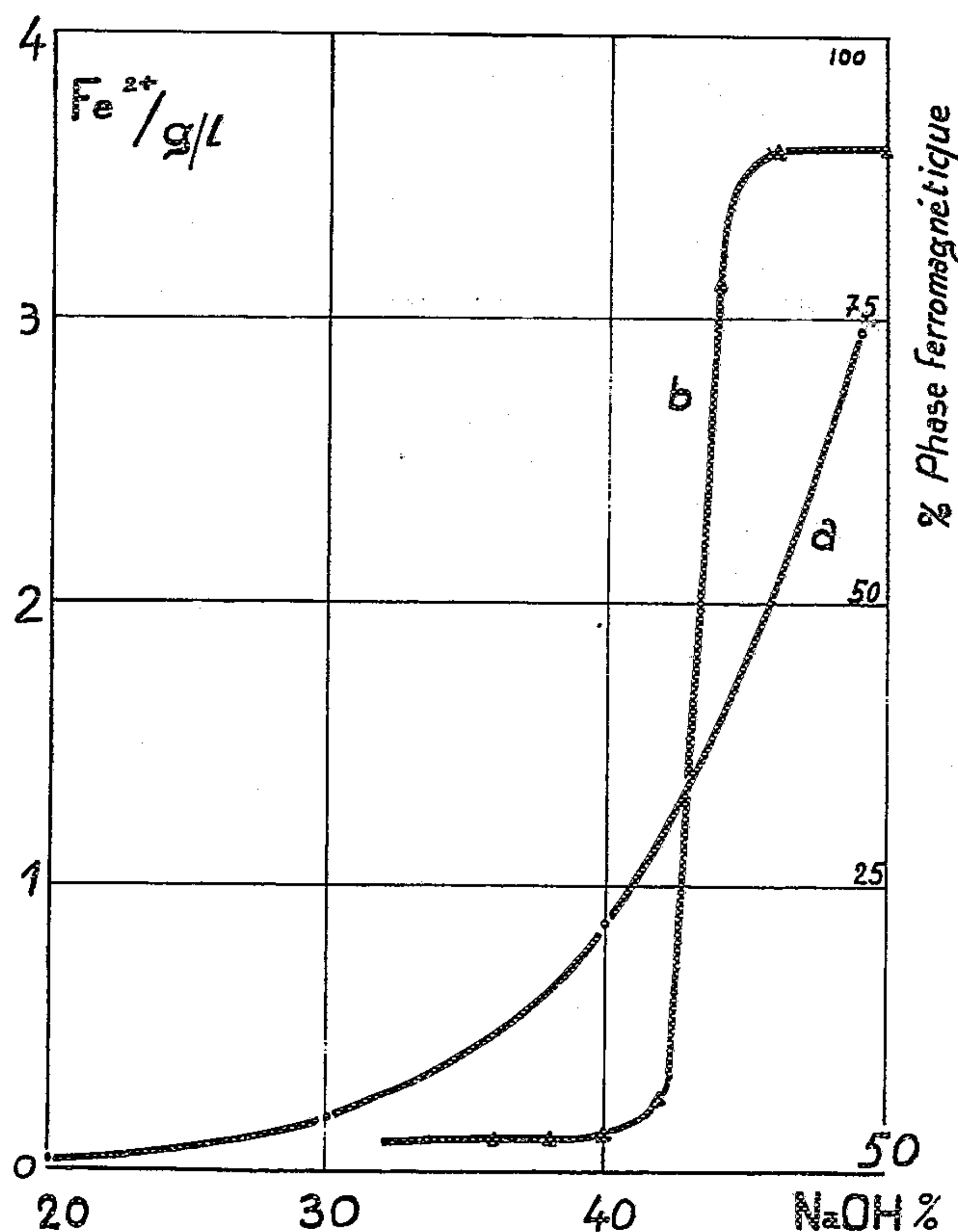
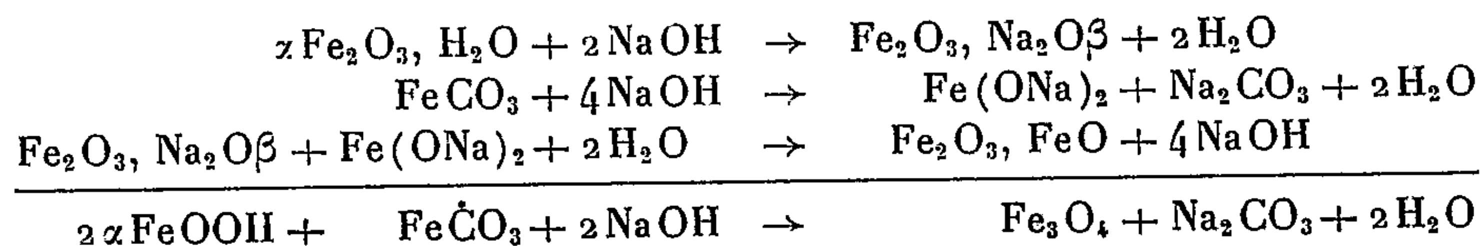


Fig. 3. — Variation de la solubilité du fer (*a*) et du pourcentage de la fraction ferromagnétique (*b*) en fonction de la concentration en soude.

Les spectrogrammes X des produits obtenus après 10, 20, 30 et 60 mn d'ébullition (*fig.* 1 *d*, *e*, *f* et *g*) donnent une idée de la cinétique de cette réaction. On voit que la magnétite se forme bien aux dépends de la goethite. L'aimantation spécifique du mélange à ces différents stades de la réaction est égale à 4,7, 5,1, 30,3 et 89,3 respectivement (l'aimantation spécifique de la magnétite pure est de 92 C. G. S.).

Il résulte de ce qui précède que pour transformer les oxydes de fer d'un minerai en oxydes ferromagnétiques par traitement alcalin dans les conditions citées, il faut que l'oxyde de fer soit sous forme d'hydrate, qu'il y ait du fer à l'état ferreux et que la concentration de la soude soit suffisante pour : 1° transformer la goethite en ferrite de sodium $NaFeO_2\beta$; 2° libérer les ions ferreux de leurs composés et former une combinaison ferrosodique soluble dans la soude concentrée : $Fe(ONa)_2$ (courbe *b* de la

figure 3). Le ferrite de sodium et le ferroate de sodium réagissent alors rapidement pour former la magnétite suivant le schéma ci-après :



$$\begin{array}{rcl} \alpha Fe_2O_3, H_2O + 2NaOH & \rightarrow & Fe_2O_3, Na_2O\beta + 2H_2O \\ FeCO_3 + 4NaOH & \rightarrow & Fe(ONa)_2 + Na_2CO_3 + 2H_2O \\ Fe_2O_3, Na_2O\beta + Fe(ONa)_2 + 2H_2O & \rightarrow & Fe_2O_3, FeO + 4NaOH \\ \hline 2\alpha FeOOH + FeCO_3 + 2NaOH & \rightarrow & Fe_3O_4 + Na_2CO_3 + 2H_2O \end{array}$$

Il faut noter que, dans le cas pratique des minerais de fer, il n'est pas nécessaire d'avoir rigoureusement un rapport $Fe^{++}/Fe_{tot} = 1 : 3$. A titre d'exemple, un concentré obtenu à partir du minerai de Saizerais est essentiellement un composé de structure spinelle contenant 8,3 % de Fe^{2+} pour 39,7 % de Fe^{3+} et 0,7 % de Na_2O et dont le point de Curie est à 545°C. En effet, il peut avoir dans la magnétite substitution d'une certaine quantité d'ions ferreux par d'autres ions di- et monivalents (6).

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) E. Herzog et L. Bäcker, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2176.

(2) Dodero et Deportes, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2939.

(3) Bertaut et Blum, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 429.

(4) J. Théry et R. Collongues, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2003; J. Théry, *Thèse*, Paris, 1962.

(5) G. Grube et M. Gmelin, *Z. Elektrochimie*, 26, 1920, p. 459.

(6) A. Michel, *Thèse*, 1937.

(Laboratoires de la Société Pompey-Péchiney.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'une nouvelle phase dans le système* SnO_2-CdO. Note (*) de Mme **Irène Morgenstern-Badarau**, MM. **Paul Poix**, et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours d'une étude des oxydes mixtes que peut former le dioxyde d'étain SnO_2 avec les oxydes de métaux divalents, nous avons été amenés à préparer des métastannates $M^{II}Sn^{IV}O_3$ et des orthostannates $M^{II}_2Sn^{IV}O_4$. L'examen du système SnO_2-CdO fait apparaître un certain nombre de phases; l'une d'entre elles est bien connue : c'est le métastannate de cadmium $CdSnO_3$. Les différents auteurs [(1) à (4)] qui ont étudié ce composé lui attribuent une structure du type pérovskite déformée.

Lors de la préparation de ce métastannate par recuit de mélange des deux oxydes SnO_2 et CdO surviennent de nombreuses difficultés. Pour obtenir des phases bien cristallisées, il est nécessaire d'opérer le recuit à température élevée, car la réactivité de SnO_2 est faible. Or dès 1000°C, l'oxyde de cadmium se volatilise : il est alors impossible d'obtenir la forme $CdSnO_3$ pérovskite pure, car l'oxyde SnO_2 est toujours en excès. Aussi avons-nous réalisé une coprécipitation par action d'une solution titrée des sels d'étain et de cadmium sur une solution de carbonate de potassium. Le précipité lavé, séché, est calciné en nacelle de platine à des températures progressivement croissantes jusqu'à 900°C. Ce composé obtenu est parfaitement pur et correspond à la formule $CdSnO_3$ à moins de 0,2 % près.

L'évolution thermique du produit a été suivie par rayons X. Au cours des recuits successifs, il apparaît un système de raies qui se développe et se précise. Le dernier recuit à 900°C donne un composé blanc parfaitement cristallisé dont la structure n'est pas celle de la pérovskite.

L'étude cristallographique de cette phase a permis d'établir qu'elle est isotype de l'ilménite $FeTiO_3$ (groupe d'espace : C^2_{3i}-R $\bar{3}$). Les paramètres sont :

en maille hexagonale :

$$a = 5{,}454\ \text{Å} \pm 0{,}002\ \text{Å}, \qquad c = 14{,}968\ \text{Å} \pm 0{,}002\ \text{Å};$$

en maille rhomboédrique :

$$a = 5{,}900\ \text{Å}, \qquad \alpha = 55°2'.$$

La densité mesurée est en accord avec la valeur calculée pour deux moles de $CdSnO_3$ par maille élémentaire :

	d calculée.	*d* mesurée.
$CdSnO_3$	7,21	7,19 à ± 0,05

Cette phase est le *premier métastannate* $MSnO_3$ *connu ayant la structure de l'ilménite*. Elle permet d'établir un lien entre les métastannates et les

métatitanates : en effet, les deux composés $CdSnO_3$ et $CdTiO_3$ peuvent affecter l'une et l'autre des deux structures ilménite et pérovskite.

Il ne semble pas que la transformation de l'ilménite en pérovskite soit réversible. En effet, un recuit de quelques heures à 950°C de la forme ilménite fait apparaître les raies caractéristiques de la forme pérovskite. A 1000°C, la transformation en pérovskite est rapide et totale. Un revenu à 850°C de quelques jours ne provoque pas la réaction inverse.

Des études en cours nous permettront de préciser le mécanisme de réaction qui semble différent suivant la méthode de préparation de ce métastannate $CdSnO_3$.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) I. NARAY-SZÁBO, *Naturwiss.*, 31, 1943, p. 202.
(2) H. D. MEGAW, *Proc. Phys. Soc. London*, 58, 1946, p. 133.
(3) W. W. COFFEEN, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 36, 1953, p. 207.
(4) A. J. SMITH, *Acta Cryst. Danem.*, 13, n° 10, 1960, p. 749-752.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay,
et *Laboratoire du Centre d'Études de Chimie Métallurgique du C. N. R. S. à Vitry.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'équilibre de réduction par l'hydrogène de l'anhydride tungstique* WO_3 *en l'oxyde* $WO_{2,90}$. Note (*) de MM. **Jean Bousquet** et **Guy Pérachon**, transmise par M. Marcel Prettre.

Les oxydes de tungstène ont fait l'objet de nombreux travaux. La littérature donnant pour les équilibres de ces oxydes avec l'hydrogène et la vapeur d'eau des résultats souvent contradictoires, nous avons repris leur étude.

On a d'abord cru à l'existence d'un seul oxyde entre WO_3 et WO_2. Chaudron (1), Wöhler, Shibata et Kunst (2) ont proposé W_2O_5. Van Liempt (3) Tarjan (4), Ebert et Flash (5) suggèrent W_4O_{11}. L'étude structurale par diffraction X des produits de réduction de l'oxyde tungstique a montré l'existence de deux phases intermédiaires entre WO_3 et WO_2 [Glemser et Sauer (6), Hägg et Magneli (7), Berger, Sebast'janov et Putilina (8)]. Les derniers travaux de Magneli (9), Griffis (10) et Vasil'eva (11) ont permis de conclure de manière concordante à l'existence des oxydes suivants :

WO_3 dont on connaît plusieurs variétés allotropiques [Ueda et Ichinokawa (12), Shigetoshi et Tanisaka (13)] : triclinique jaune, stable aux températures inférieures à 740°C; quadratique jaune, stable entre 740 et 1100°C; enfin une forme qui serait stable pour les températures supérieures à 1100°C et qui n'a pas été très étudiée.

$WO_{2,9}$ (formule brute) on $W_{20}O_{58}$, bleu monoclinique.

$WO_{2,72}$ (formule brute) ou $W_{18}O_{49}$, violet monoclinique.

WO_2, brun monoclinique.

Griffis et Vasil'eva ont étudié les équilibres de ces oxydes avec l'hydrogène et la vapeur d'eau par une méthode statique, la phase gazeuse réagissant sur les oxydes dans une enceinte fermée. Nous utilisons, pour notre part, la méthode dynamique mise au point par F. Marion (14) pour la préparation du protoxyde de fer.

Appareillage et méthode de mesure. — Nous évitons l'influence perturbatrice de la diffusion thermique des gaz par l'emploi d'un courant gazeux continuellement renouvelé et circulant dans des tubes horizontaux de faible diamètre. L'hydrogène traverse un saturateur à vapeur d'eau maintenu à température constante par un thermostat. Le mélange gazeux ainsi obtenu passe ensuite sur l'oxyde tungstique contenu dans une nacelle de platine dans un tube de porcelaine. Le chauffage est assuré par un four Chevenard à régulation automatique. La pression partielle de la vapeur d'eau est déterminée grâce à la connaissance de la température du saturateur et la pression partielle d'hydrogène par le fait qu'on opère sous une pression totale de 1 atm. Le débit gazeux à la sortie du four est, en effet, suffisamment faible pour qu'on puisse négliger la légère surpression qu'il entraîne.

Étude de l'équilibre $10\,WO_3 + H_2 \rightleftharpoons 10\,WO_{2,9} + H_2O$ [1]. — Pour un tel équilibre, $K_p = p_{H_2O}/p_{H_2}$. Nous avons fixé la température T du four Chevenard, donc de WO_3 et la température *t* du saturateur, donc la valeur de p_{H_2O}/p_{H_2}. Dans ces conditions, ou bien WO_3 sera réduit et p_{H_2O}/p_{H_2} sera inférieur à K*p*, ou bien WO_3 ne sera pas réduit et p_{H_2O}/p_{H_2} sera supérieur ou égal à K*p*. On effectuera alors un nouvel essai, à la même température T, avec un rapport p_{H_2O}/p_{H_2} supérieur ou inférieur à celui utilisé dans l'expérience précédente selon qu'il y a eu ou non réduction. De proche en proche, on détermine ainsi la valeur de K*p* à la température T.

La composition brute de l'oxyde formé dans la réaction est obtenue par réoxydation d'une quantité connue de ce produit. L'étude structurale par diffraction X de WO_3 (produit de départ) et $WO_{2,9}$ (produit final) est en accord avec les résultats des travaux de Magneli [9].

Résultats et calculs. — L'équilibre a été étudié entre 500°C (773°K) et 625°C (898°K). L'oxyde WO_3 est donc sous sa forme triclinique stable pour T < 740°C.

T(°K).......	773.	803.	820.	828.	844.	898.
K*p*..........	2,2	3,4	4,5	5,3	6,8	12,9

La courbe représentant les variations de log K*p* en fonction de 1/T est une droite. Les valeurs des chaleurs spécifiques molaires à pression constante de WO_3, W, H_2 et H_2O ont été prises dans *Metallurgical Thermochemistry* de Kubaschewski et Evans [15]; nous avons utilisé la règle de Kopp pour la détermination de celle de $WO_{2,90}$. Pour la réaction étudiée, les calculs thermodynamiques ont donné

$$\Delta Cp = 0,9 - 66,1.10^{-3}\,T - 0,04.10^5\,T^{-2}.$$

Ce qui nous a conduits à

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = -R\ln Kp = \frac{\Delta H_0}{T} - 0,9\ln T + 33.10^{-3}\,T + 0,02.10^5\,T^{-2} + C$$

et

$$\Sigma = \frac{\Delta H_0}{T} + C = -R\ln Kp + 0,9\ln T - 33.10^{-3}\,T - 0,02.10^5\,T^{-2}.$$

Le tracé de la droite $\Sigma = f(1/T)$ permet de déterminer ΔH_0 et C

$$\Delta H_0 = +42,2\ \text{kcal}, \qquad C = -70.$$

On en déduit, pour l'équilibre étudié,

$$\Delta H_{298}^0 = +39,5\ \text{kcal}, \qquad \Delta G_{298}^0 = +22,8\ \text{kcal}, \qquad \Delta S_{298}^0 = 56,4\ \text{u. é. s.}$$

En utilisant les valeurs de ΔH_{298}^0 et S_{298}^0 fournies par la littérature [16] pour WO_3, H_2O et H_2, nous obtenons l'enthalpie de formation standard et l'entropie standard de $WO_{2,90}$, soit

$$\Delta H_{298}^0 = -191\ \text{kcal}, \qquad S_{298}^0 = 24\ \text{u. é. s.}$$

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) CHAUDRON, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 1056.
(2) WÖHLER, SHIBATA et KUNST, *Z. Electrochem.*, 38, 1932, p. 808.
(3) VAN LIEMPT, *Rec. Trav. Chim.*, 50, 1931, p. 343.
(4) TARJAN, *Naturwiss.*, 19, 1931, p. 166.
(5) EBERT et FLASH, *Z. anorg. Chem.*, 226, 1935, p. 65.
(6) GLEMSER et SAUER, *Z. anorg. Chem.*, 252, 1943, p. 144.
(7) HÄGG et MAGNELI, *Arkiv. Mineral. Geol.*, 19, 1944, p. 1.
(8) BERGER, SEBAST, JANOV et PUTILINA, *Zhur. Prorg. Kim.*, 1, 1956, p. 1713.
(9) MAGNELI, ANDERSON, BLOMBERG et KIHLBORG, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1998.
(10) GRIFFIS, *J. Electrochem. Soc.*, 105, 1958, p. 398; 106, 1959, p. 418.
(11) VASIL'EVA, GUERASIMOV et SIMONOV, *Zhur. Fiz. Khim.*, 31, 1957, p. 682; 34, 1960, p. 1811.
(12) UEDA et ICHINOKAWA, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 563.
(13) SHIGETOSHI et TANISAKI (Univ. Yamagachi), *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 1960, p. 566.
(14) F. MARION, *Thèse*, Nancy, 1955.
(15) O. KUBASCHEWSKI et E. EVANS, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, 1958.
(16) *Selected Values of Chemical Thermodynamie Properties*, National Bureau of Standards, Washington, Circular No. 500, 1961.

(*Laboratoire de Chimie Minérale,*
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône*).

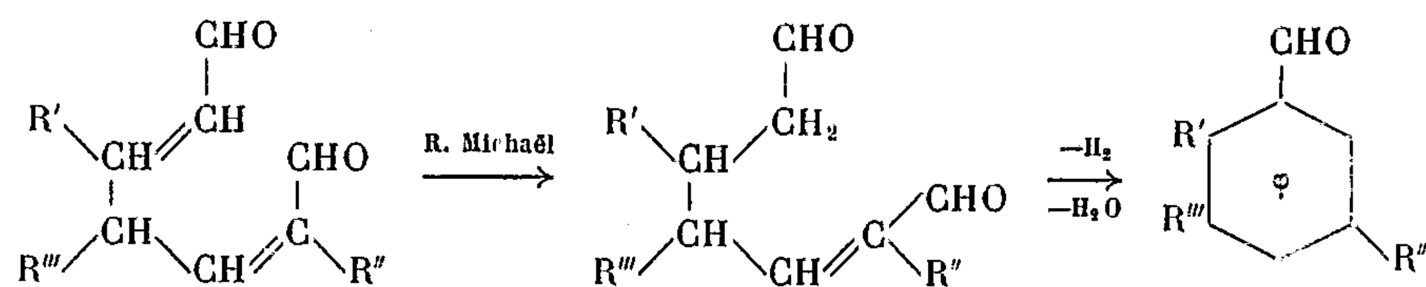
CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation d'aldéhydes insaturés en milieu hétérogène.* Note (*) de M. **Pierre Lepoutère**, présentée par M. Marcel Delépine.

La β-furyl-2 acroléine réagit sur l'α-éthyl β-propylacroléine (vers 400°C) à haute température, sous pression ordinaire, pour donner l'orthofuryl-2 diéthyl-3.5 benzaldéhyde. Dans les mêmes conditions, la β-furyl-2 acroléine réagit sur l'aldéhyde tiglique (ou méthylcrotonal) pour obtenir l'ortho-furyl-2 méthyl-5 benzaldéhyde. Les rendements de ces deux réactions voisinent 20 % par rapport aux produits ayant réellement réagi.

Les mécanismes [1] proposés antérieurement dans les laboratoires semblent se confirmer dans la condensation d'aldéhydes α-éthyléniques du type R—C=C—CHO (R et R′ étant des groupements alcoyles) avec des



aldéhydes du même type où R est remplacé par un noyau benzénique [2] ou furannique [3] et R′ par un hydrogène. Rappelons que les réactions éventuelles seraient la réaction de Michaël sur le carbone en γ de l'aldéhyde α, β insaturé, suivie d'une crotonisation.



1. $R' = C_4H_3O$ (furyl); $R'' = R''' = C_2H_5$. — Par condensation vers 400°C de la β-furyl-2 acroléine et de l'α-éthyl β-propylacroléine, entraînés avec du benzène, nous obtenons un liquide jaunâtre; l'ortho-furyl-2 diéthyl-3.5 benzaléhyde $C_{15}H_{16}O_2$; $É_{0,16}$ 122-126°; n_D^{24} 1,5591; s'oxyde lentement à l'air. Analyse : calculé %, C 78,92; H 7,06; trouvé %, C 78,64; H 7,00.

Par spectrographie infrarouge on note les bandes caractéristiques du noyau aromatique, du groupement carbonyl et des vibrations carbone-hydrogène : 2 820, 2 720, 1690, 1605, 1560, 1500, 906, 886, 760, 740 cm⁻¹; du noyau furrannique : 3 080, 1560, 1500, 1390, 886, 725 cm⁻¹. Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet donne deux bandes : $\lambda_{max} = 246$ mμ; $\varepsilon = 19\,700$; $\lambda_{max} = 312,5$ mμ, $\varepsilon = 2\,400$ avec toutefois une légère inflexion vers 280 mμ.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du corps en solution à 50 % dans le tétrachlorure de carbone donne les raies caractéristiques des protons de la fonction aldéhyde, du noyau aromatique et furannique, des groupements méthylènes et méthyls; 9,80 p. p. m.; 7,56, 7,4 p. p. m.; 7,7, 6,6, 6,34 p. p. m.; 2,6, 2,46 p. p. m.; 1,2, 1,1 p. p. m. par rapport au tétraméthyl-silane comme référence.

Nous avons préparé les dérivés suivants : la dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 151,5-152°. La réduction par l'hydrure double d'aluminium et lithium ([4]) donne un liquide légèrement visqueux $É_{0,15}$ 120-125°. Les analyses correspondantes de ces dérivés sont en accord avec la théorie.

Le rendement maximal fut de 21 % à 400°.

2. $R' = C_4H_3O$ (furyl); $R'' = CH_3$; $R''' = H$. — En partant d'un mélange équimoléculaire de furyl-2 acroléine et de la α-méthylcrotonal, entraînés avec du benzène nous obtenons l'orthofuryl-2 méthyl-5 benzaldéhyde, liquide jaunâtre, $É_{0,15}$ 107°. Analyse : $C_{12}H_{12}O_2$, calculé %, C 77,40; H 5,41; trouvé %, C 77,52, H 5,76.

Par spectrographie infrarouge, on note les bandes caractéristiques du noyau aromatique, du groupement carbonyl et des vibrations carbone hydrogène : 2 850, 2 825, 2 790, 1680, 1605, 1555, 1500, 900, 885, 830, 810, 722 cm^{-1}; du noyau furannique : 3 090, 1555, 1500, 1390, 729 cm^{-1}. Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet donne quatre bandes; $\lambda_{max}=215$ mμ, $\varepsilon = 13\,800$; $\lambda_{max} = 298,5$ mμ, $\varepsilon = 23\,300$; $\lambda_{max} = 277,5$ mμ, $\varepsilon = 14\,000$; $\lambda_{max} = 332,5$ mμ, $\varepsilon = 3\,800$.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du corps en solution à 50 % dans le tétrachlorure de carbone donne les raies suivantes, correspondantes aux protons, aldéhydique, aromatiques, furanniques et méthyliques : 10,2; 7,65, 7,5, 7,45, 7,25, 6,45, 2,25 p. p. m.

Nous avons préparé les dérivés suivants : la dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 247-250° avec décomposition; la semicarbazone, F 209-210°. L'oxime se décompose à 120,5° et fond jusqu'à 122,5°. Les analyse correspondantes sont en accord avec la théorie.

Les détails expérimentaux ainsi que l'étude de la structure par les propriétés physiques seront publiés dans un autre recueil.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

([1]) P. Lacroix, *Thèse d'Ingénieur docteur (Sciences)*, Paris, 1961; J. Wiemann et P. Lacroix, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 2257.

([2]) J. Wiemann et J.-J. Godfroid, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2608.

([3]) J. Wiemann et P. Lepoutère, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4305.

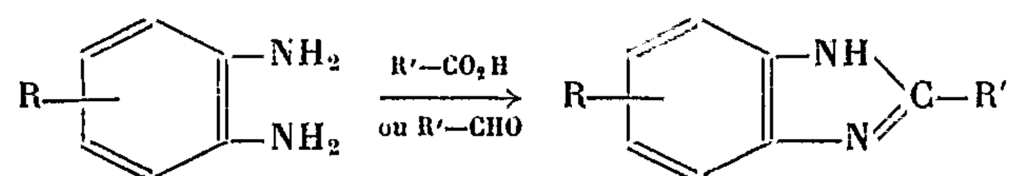
([4]) R. F. Nystrom et W. G. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1197.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'amino-2 benzimidazoles.*
Note de (*) Mlle **Nicole Vinot**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les phtalimidoaldéhydes se condensent avec l'o-phénylènediamine, en présence de nitrobenzène, pour donner les phtalimido-benzimidazoles correspondants qui, par action de l'hydrate d'hydrazine, conduisent aux aminobenzimidazoles.

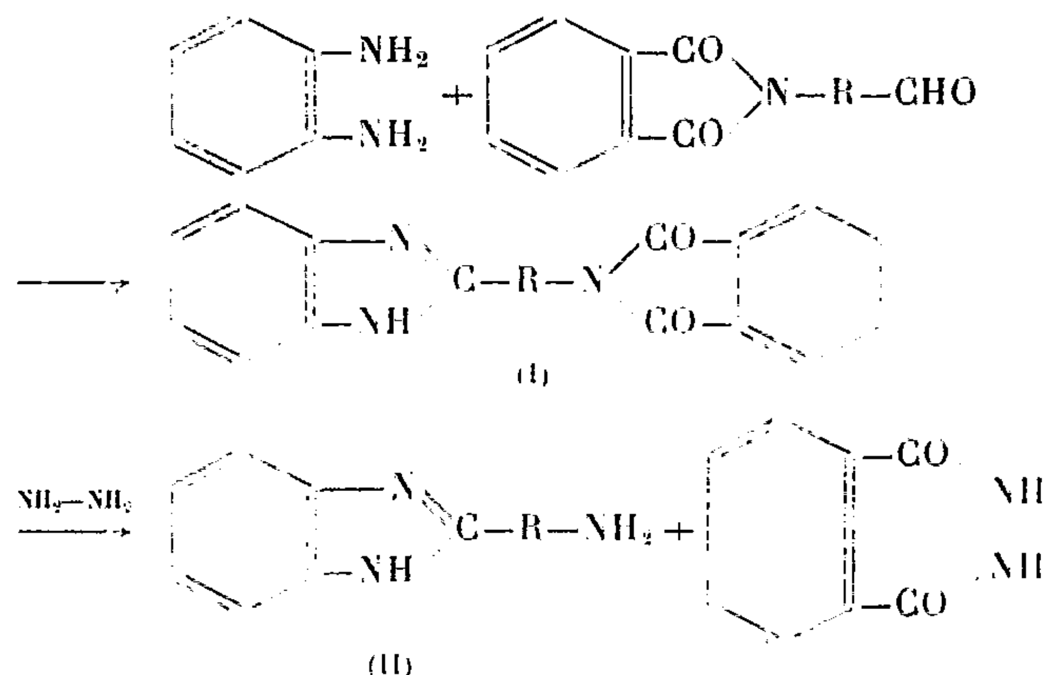
On sait que les deux principales méthodes de préparation des benzimidazoles consistent à condenser les *o*-phénylènediamines avec les acides (1) ou avec les aldéhydes (2) :



Cescon et Day (3) ont montré qu'il était possible d'obtenir les amino-2 benzimidazoles en chauffant de 30 à 115 h les aminoacides et l'*o*-phénylènediamine en présence de HCl conc. Mengelberg (4), puis Ried et Grüll (5) ont préparé les amino-2 benzimidazoles par action de l'*o*-phénylènediamine sur les aminoacides dont ils ont bloqué la fonction amine par un procédé classique.

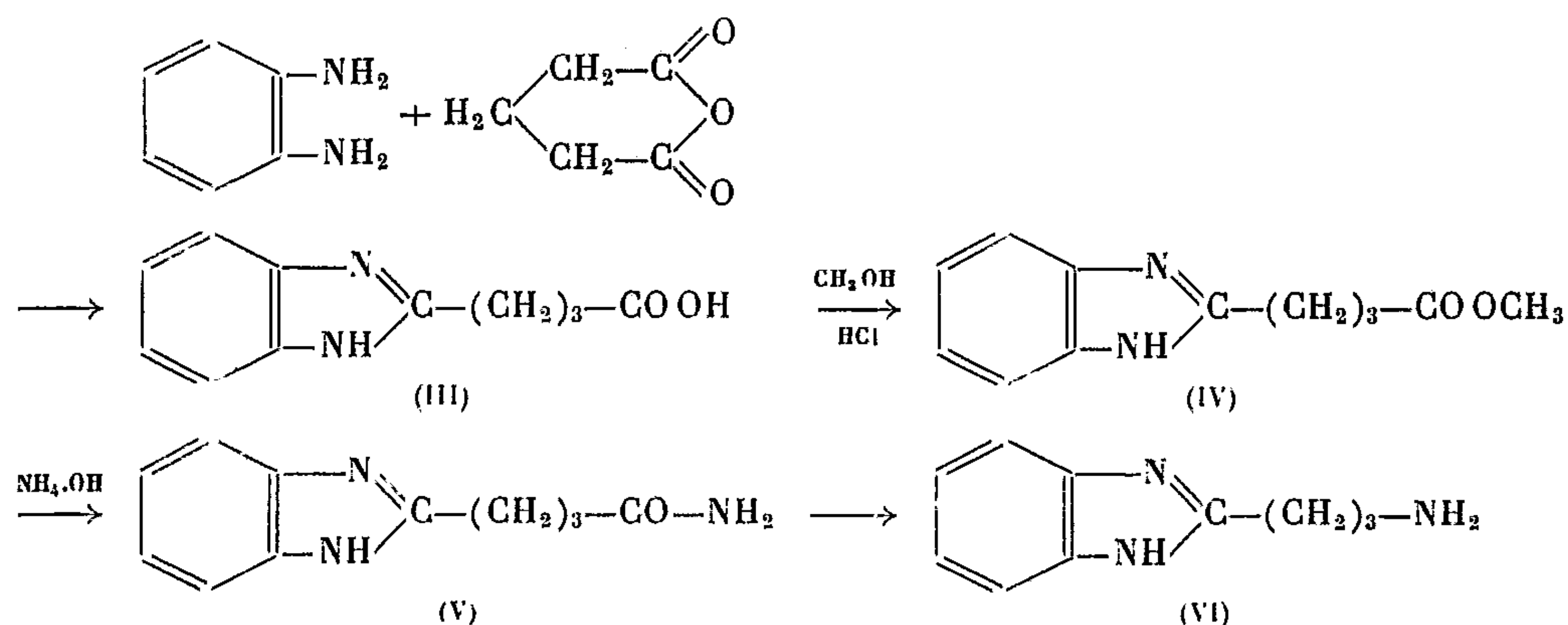
Nous avons pensé pouvoir obtenir les amino-2 benzimidazoles par l'intermédiaire des phtalimidoacides. La condensation de l'*o*-phénylènediamine avec les phtalimidoacides, en présence de HCl conc., ne conduit qu'à des résines, c'est pourquoi nous avons choisi les phtalimidoaldéhydes.

Les phtalimido-2 benzimidazoles se préparent par chauffage à ébullition de 3 mn des quantités équimoléculaires d'*o*-phénylènediamine et de phtalimidoaldéhyde en présence de nitrobenzène selon la méthode mise au point par Jerchel et coll. (6). Par action de l'hydrate d'hydrazine en milieu alcoolique, on obtient les amino-2 benzimidazoles qui sont identifiés par formation de picrates :



(R = groupement bivalent CH_2; $\rangle CH—CH_3$, etc.).

Le γ-phtalimidobutyraldéhyde que nous n'avons pas pu obtenir sous forme de monomère ne se condense pas avec l'*o*-phénylènediamine. Le (*n*-aminopropyl)-2 benzimidazole a été préparé par la méthode employée par Chatterjee [7] et par Lettré et coll. [8] pour la synthèse des amino-éthyl-2 benzimidazoles. L'action de l'*o*-phénylènediamine sur l'anhydride glutarique donne l'acide γ-benzimidazole butyrique qui fournit par action du méthanol en présence de HCl gazeux, l'ester méthylique. Ce dernier par ébullition avec NH_4OH conduit à l'amide qui, par dégradation d'Hofmann, donne l'amine :



Produits préparés. — *Phtalimido-2 benzimidazoles* (I) :

R.	Formule brute.	F (°C).	Rdt (%).
$-CH_2-$	$C_{16}H_{11}N_3O_2$	186-187	43
$>CH-CH_3$	$C_{17}H_{13}N_3O_2$	254-256	90
$-CH_2-CH_2$	$C_{17}H_{13}N_3O_2$	158-160	28
$>CH-CH_2CH(CH_3)_2$	$C_{20}H_{19}N_3O_2$	248-250	35

Amino-2 benzimidazoles (II) :

R.	Formule brute.	Dérivés cristallisés.
$-CH_2-$	$C_8H_9N_3$	Dipicrate F 255-256° (déc.) [(4), (5)]
$>CH-CH_3$	$C_9H_{11}N_3$	» 218-220° (déc.) (5)
$-CH_2-CH_2$	$C_9H_{11}N_3$	» 265-267° (déc.) [(7), (8), (9)]
$>CH-CH_2CH(CH_3)_2$	$C_{12}H_{17}N_3$	» 264-266° (déc.)

Acide γ-benzimidazole butyrique (III) : $C_{11}H_{12}N_2O_2$; F 164-166°; Rdt 52 %; picrate, F 198-220°.

γ-benzimidazole butyrate de méthyle (IV) : $C_{12}H_{14}N_2O_2$; F 123-124°; Rdt 89 %; picrate, F 182-184°.

γ-benzimidazole butyramide (V) : $C_{11}H_{13}N_3O$; F 160-162°; Rdt 50 %; picrate, F 260-262°.

(*n-aminopropyl*)-2 *benzimidazole* (VI) : $C_{10}H_{13}N_3$; picrate, F 232-234°.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) M. A. PHILIPS, *J. Chem. Soc.*, 172, 1928, p. 2393 et 3134.
(2) R. WEIDENHAGEN, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 69, 1936, p. 2263.
(3) L. A. CESCON et A. R. DAY, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 581.
(4) M. MENGELBERG, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 92, 1959, p. 977.
(5) W. RIED et F. GRULL, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 93, 1960, p. 751.
(6) D. JERCHEL, H. FISCHER et M. KRACHT, *Ann. Chem.*, 575, 1952, p. 162.
(7) B. CHETTERJEE, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 2965.
(8) H. LETTRÉ, W. FRISCH et J. PORATH, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 84, 1951, p. 719.
(9) F. SORM et J. URBAN, *Coll. Czechoslov, Chem. Communs.*, 15, 1950, p. 196.

(*Laboratoire de Chimie organique* II, *Faculté des Sciences de Paris*, 1, *rue Victor-Cousin*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les acides-aldéhydes succiniques α, α-disubstitués.* Note (*) de MM. **François Salmon-Legagneur** et **Guy Poulain**, présentée par M. Marcel Delépine.

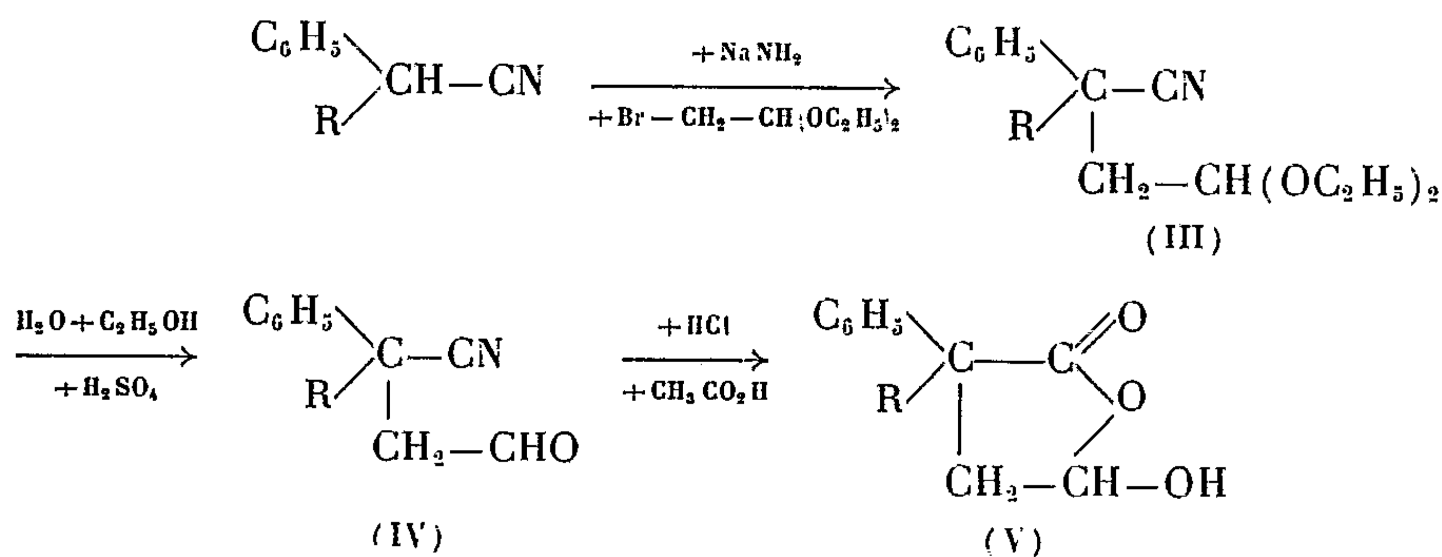
La condensation du bromacétal sur les dérivés sodés des acétonitriles α, α-disubstitués donne avec de bons rendements les acétals-nitriles correspondants. Ceux-ci par hydrolyse conduisent aux acides-aldéhydes α, α-disubstitués, qui semblent n'exister que sous forme hydroxylactonique.

Les acides-aldéhydes succiniques α-substitués n'ont guère fait l'objet jusqu'à présent d'études approfondies. Cependant, dès 1921, E. Carrière [1] préparait les acides-aldéhydes succinique et éthylsuccinique. Par la suite Swain Tood et Waring [2] en 1944 isolaient l'acide-aldéhyde α-phénylsuccinique. Ces auteurs constataient que ces acides-aldéhydes (I) avaient tendance à exister sous une forme hydroxylactonique (II), et ceci de façon de plus en plus marquée à mesure que la substitution devenait plus importante :



Cette forme hydroxylactonique est prépondérante pour $R = C_6H_5$. Il nous a paru intéressant d'essayer de réaliser la synthèse des termes α, α-disubstitués, et en particulier du terme α, α-diphénylé, et d'en étudier le comportement. Comme l'un de nous l'a montré à propos des acides succiniques α, α-diphénylés [3] ou α, α-diphénylés α'-substitués [4], il était probable que la tendance à exister sous forme hydroxylactonique devait être encore plus accentuée pour les composés envisagés.

Au départ de cette synthèse, nous avons utilisé les acétonitriles α, α-disubstitués d'après le processus suivant :



La sodation par $NaNH_2$ a lieu dans l'éther anhydre; le passage du nitrile-acétal (III) au nitrile-aldéhyde (IV) est effectué par H_2SO_4 dilué en milieu

hydroalcoolique à l'ébullition. Les rendements en nitriles-acétals et aldéhydes-nitriles sont de l'ordre de 80 % pour chacune des opérations. Les aldéhydes-nitriles (IV) ainsi obtenus présentent les fonctions nitriles et aldéhydes à l'état libre. Nous avons préparé quelques dérivés de ces fonctions aldéhydes.

Les constantes physiques des différents composés obtenus sont données ci-dessous :

	Acétals-nitriles (III).			Aldéhydes-nitriles (IV) et semicarbazones : SC.		
R.	Formules.	É(°/mm Hg).	F(°C).	Formules.	É(°/mm Hg).	F(°C).
C_6H_5	$C_{20}H_{23}NO_2$ (5)	150-152/0,5	-	$C_{16}H_{13}NO$ (5)	152-153/0,5	92
				SC : $C_{17}H_{16}N_4O$		242
n-C_3H_7	$C_{17}H_{25}NO_2$	142/2	-	$C_{13}H_{15}NO$	130/0,5	-
				SC : $C_{14}H_{18}N_4O$		187
$C_6H_5CH_2$	$C_{21}H_{25}NO_2$	164/0,7	39	$C_{17}H_{15}NO$	179-181/1	-
				SC : $C_{18}H_{18}N_4O$		194
C_6H_{11} (cyclohexyl)	$C_{20}H_{29}NO_2$	174-176/1,5	-	$C_{16}H_{19}NO$	162/0,8	-
				SC : $C_{17}H_{22}N_4O$		232

L'hydrolyse des aldéhydes-nitriles (IV) par HCl en milieu acétique à l'ébullition nous a conduits avec des rendements de 30 à 35 % aux acides-aldéhydes correspondants dont la structure, confirmée par les spectres infrarouge, est hydroxylactonique (V). Les constantes physiques de ces composés sont indiquées ci-dessous :

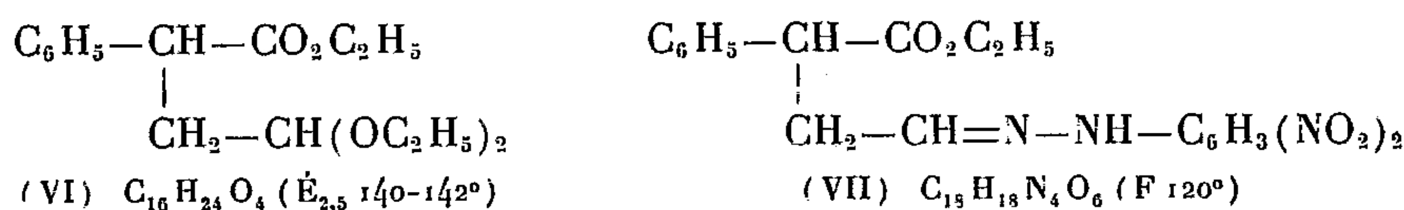
R.	Formules (V).	F(°C).	É(°/mm Hg).
C_6H_5	$C_{16}H_{14}O_3$	161	-
C_3H_7	$C_{13}H_{16}O_3$	-	159-165/1
C_6H_{11} (cyclohexyl)	$C_{16}H_{20}O_3$	146	-

Seul le terme dans lequel $R = C_6H_5CH_2$ s'est comporté de façon différente. Le composé obtenu, ($C_{17}H_{14}O_2$), F 175°, correspond à une déshydratation de la forme hydroxylactonique correspondante. Nous poursuivons actuellement l'étude de la structure réelle de ce composé.

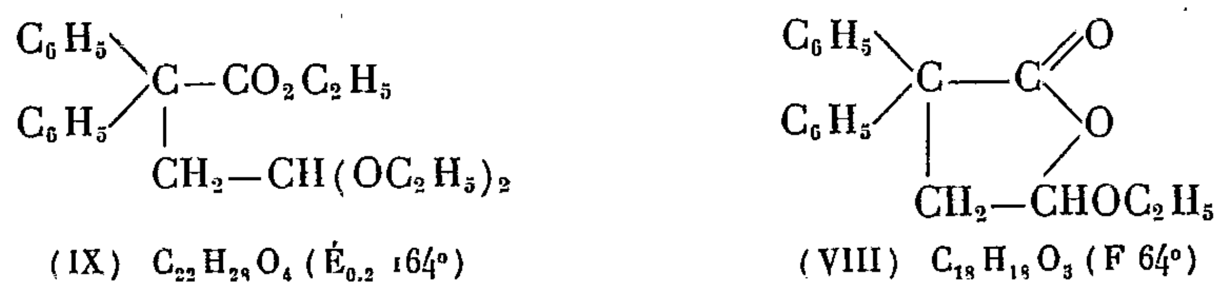
Dans le cas où $R = H$ ou C_6H_5, nous avons à titre de vérification reproduit, par une méthode différente, les acides-aldéhydes correspondants. Cette méthode comprend au départ la sodation des acides phénylacétique ou diphénylacétique par la technique de Normant et Angelo [6] au naphtalène sodé en milieu T. H. F.

Pour $R = C_6H_5$, nous avons isolé un corps F 161° qui s'est montré identique à l'acide-aldéhyde α, α-diphénylsuccinique déjà mentionné ci-dessus. Pour $R = H$, nous avons pu isoler l'acide-aldéhyde α-phénylsuccinique, composé qui avait déjà été isolé par Swain Tood et Waring [2], et qui s'est montré identique au nôtre : F 49-50°. De plus, dans le cas où $R = H$, l'action de C_2H_5OH sur l'acide-acétal correspondant conduit

à l'ester-acétal (VI) et à l'aldéhyde-ester (huileux) caractérisé par sa 2.4-dinitrophénylhydrazone (VII) :



D'autre part, nous avons constaté que l'action de C_2H_5OH, en présence d'ions H^+ sur l'acide-aldéhyde (V), F 161° ($R = C_6H_5$) conduisait non pas à l'ester-acétal (IX) (préparé par un autre processus), mais à un composé (VIII) se présentant comme l'éthoxylactone succinique α, α-diphénylée :



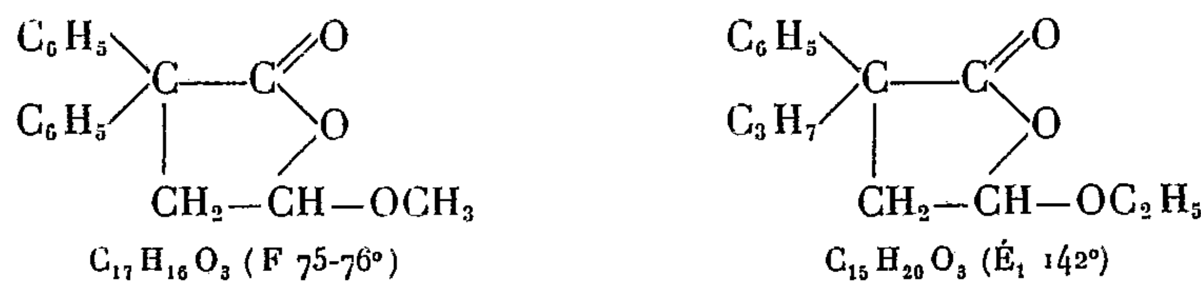
Le composé (VIII), F 64°, traité en solution hydroalcoolique, à une température de 60°, par NaOH diluée, donne en 3 mn avec un rendement quantitatif l'acide-aldéhyde α, α-diphénylsuccinique (F 161°) sous forme hydroxylactonique qui ne présente, de même que l'éthoxylactone (VIII), aucune fonction aldéhyde libre.

L'étude de l'ester-acétal (IX) nous a paru intéressante. En effet, ce composé soumis à une saponification par NaOH se montre très résistant à celle-ci. Par contre, si l'on a soin d'effectuer une hydrolyse acide sur ce même ester-acétal (IX), avant d'effectuer la saponification par la soude, cette dernière est extrêmement aisée (3 mn à 60°). Par acidification du produit résultant on retombe sur l'acide-aldéhyde (F 161°). Ainsi l'α-ester β-aldéhyde instable, transitoirement formé, doit se muter aussitôt en l'éthoxylactone correspondante (VIII).

Toutes ces constatations ainsi que l'inexistence de réactions caractéristiques de la fonction aldéhyde et la mesure du pK 7,09, n'indiquant qu'une faible acidité, confirment la structure hydroxylactonique (V) proposée.

Les études effectuées sur les termes pour $R = C_3H_7$ et $R = C_6H_{11}$ (cyclohexyl) ont montré que ceux-ci semblaient se comporter de façon analogue.

Enfin, par action de CH_3OH ou C_2H_5OH, sur les acides-aldéhydes correspondants nous avons isolé les composés ci-dessous :



Nous poursuivons l'étude de ces composés qui feront l'objet de prochaines publications.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

([1]) *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 18 juillet 1921.

([2]) *J. Chem. Soc.*, 1944, p. 548-553.

([3]) F. Salmon-Legagneur, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1507; *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 580.

([4]) F. Salmon-Legagneur et C. Neveu, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1952; *Bull. Soc Chim.*, 1959, p. 1958.

([5]) Morrison et Rinderknecht, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1467-1469.

([6]) *Bull. Soc. Shim.*, 1962, p. 810.

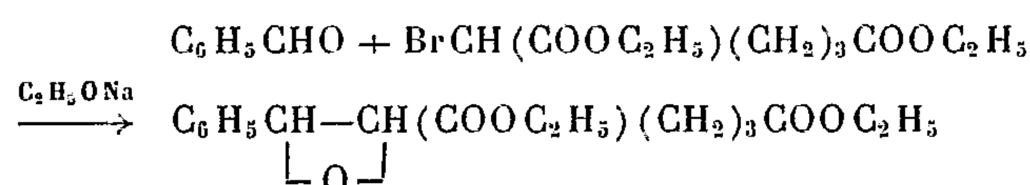
(Laboratoire de Chimie géuérale de la Faculté des Sciences et de l'E. N. S. C. de Rennes.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'esters glycidiques et étude de quelques-unes de leurs propriétés.* Note (*) de MM. **René Gélin** et **Michel Chignac**, présentée par M. Marcel Delépine.

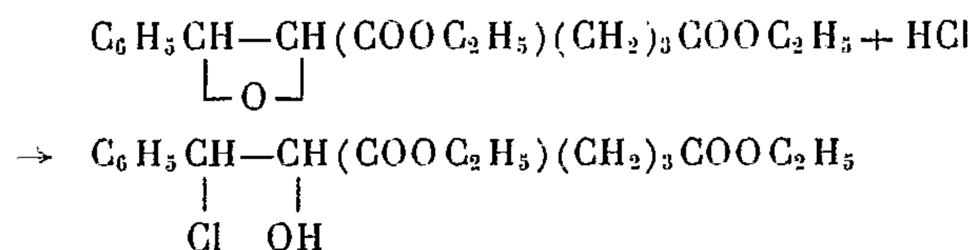
Les diesters α-halogénés se condensent suivant Darzens avec des aldéhydes et des cétones. Les esters glycidiques obtenus ont été réduits et se transforment en aldéhyde-acide substitués en α de la fonction aldéhyde.

Dans une série d'études consacrées aux diesters α-halogénés ([1]) nous avons effectué la condensation de Darzens ([2]) entre l'α-bromoadipate d'éthyle, l'α-bromoglutarate d'éthyle et divers aldéhydes et cétones (benzaldéhyde, cyclohexanone, acétophénone). Dans les mêmes conditions l'α-bromosuccinate d'éthyle ne se condense pas, mais perd HBr.

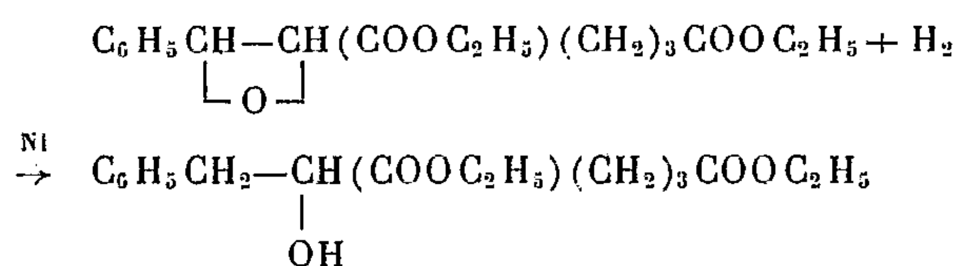
La condensation est effectuée sans solvant en présence d'éthylate de sodium sec en poudre :



L'acide chlorhydrique gazeux rompt le pont époxyde de l'ester glycidique en solution dans l'éther anhydre et donne l'alcool chloré avec un rendement de 78 % :



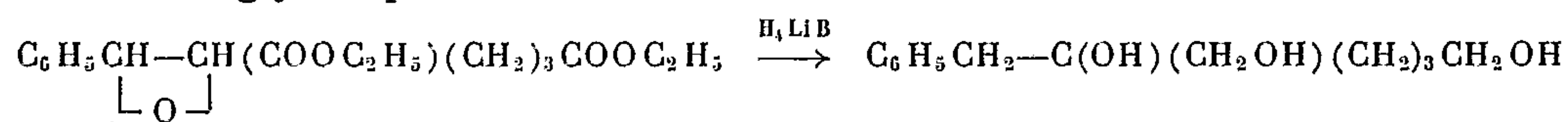
L'hydrogénation en présence de nickel Raney à 45° de l'ester glycidique en solution dans l'alcool fournit l'alcool correspondant :



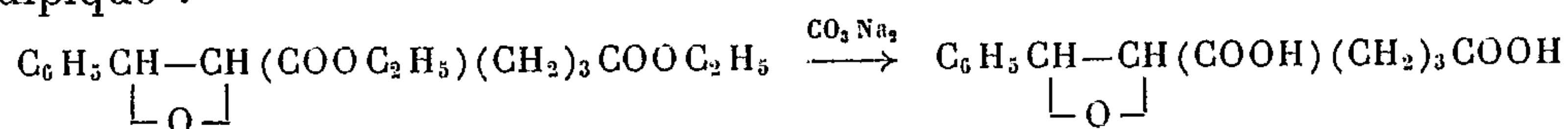
Le groupement hydroxyle est en β du noyau benzénique car l'alcool isomère avec le groupement —OH en α a déjà été décrit par l'un de nous ([1]) et est différent de celui-ci.

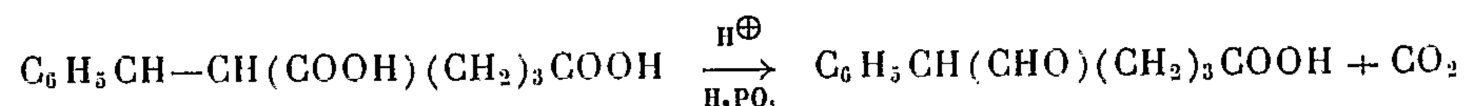
Cet alcool déshydraté par l'acide phosphorique donne le benzylidène adipate d'éthyle déjà décrit ([1]).

L'hydroborure de potassium et le chlorure de lithium transforment ces esters glycidiques en triols :



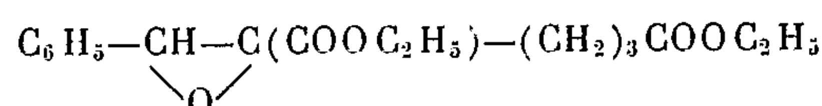
Enfin l'ester glycidique chauffé d'abord en présence d'alcali puis avec de l'acide phosphorique à pH_3 se transforme en aldéhyde α-phényl adipique :





Cet aldéhyde acide est réducteur, il forme une semicarbazone et un ester de parabromo phénacyle. Par oxydation il donne de l'acide benzoïque.

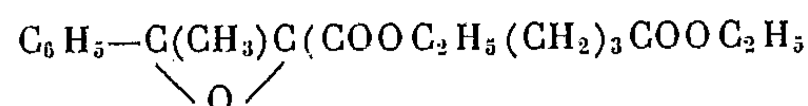
Phényl-6 éthoxycarbonyl-5 époxy-5.6 hexanoate d'éthyle :



Condensation de l'aldéhyde benzoïque sur l'α-bromoadipate d'éthyle. Rdt 50 %. Liquide jaune : $É_1$ 170°; n_D^{25} 1,5002; d_4^{25} 1,108.

Analyse : $C_{17}H_{22}O_5$, calculé%, C 66,64; H 7,23; trouvé%, C 66,51; H 7,28.

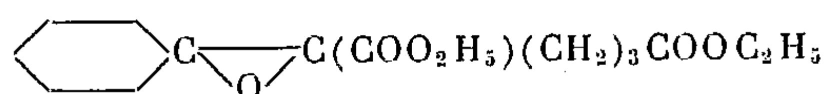
Méthyl-6 phényl-6 éthoxycarbonyl-5 époxy-5.6 hexanoate d'éthyle :



Condensation de l'acétophénone et de l'α-bromoadipate d'éthyle. Rdt 50 %. Liquide jaune : $É_4$ 182°; n_D^{25} 1,497; d_4^{25} 1,086.

Analyse : $C_{18}H_{24}O_5$, calculé%, C 67,55; H 7,56; trouvé%, C 67,35; H 7,53.

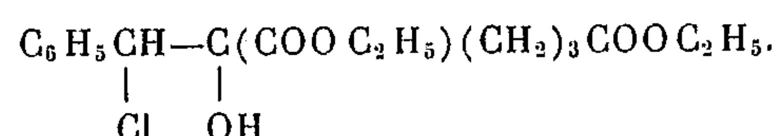
(*Oxa-1 spirooctane-2.5 éthoxycarbonyl-2.2 γ-butyrate d'éthyle :*



Liquide jaune : $É_3$ 173°; n_D^{25} 1,475; d_4^{25} 1,0789.

Analyse : $C_{16}H_{26}O_5$, calculé%, C 64,34; H 8,69; trouvé%, C 64,40; H 8,78.

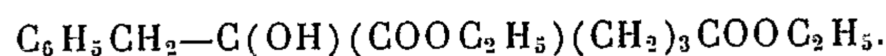
Chloro-6 phényl-6 hydroxy-5 éthoxycarbonyl-5 hexanoate d'éthyle :



Action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le premier ester glycidique. Liquide jaune : É 193°, n_D^{25} 1,5050, d_4^{25} 1,1662.

Analyse : $C_{17}H_{23}O_5Cl$, calculé %, C 59,59; H 6,77; Cl 10,36; trouvé %, C 59,74; H 6,83; Cl 10,26.

Phényl-6 hydroxy-5 éthoxycarbonyl-5 hexanoate d'éthyle :

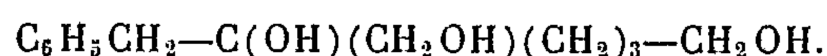


Réduction par l'hydrogène sur nickel Raney de l'ester glycidique. Liquide incolore : $É_{0,8}$ 160°; n_D^{25} 1,491; d_4^{25} 1,074.

Analyse : $C_{18}H_{26}O_5$, calculé%, C 67,18; H 8,21; trouvé%, C 67,06; H 8,13.

La déshydratation de cet alcool par l'acide phosphorique fournit l'α-benzylidène adipate d'éthyle ([1]).

Benzyl-2 hexane triol-1.2.6 :



$$C_6H_5CH_2—C(OH)(CH_2OH)(CH_2)_3—CH_2OH.$$

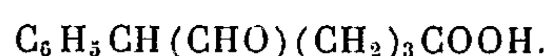
Réduction de l'ester glycidique par l'hydroborure de potassium et chlorure de lithium dans le tétrahydrofuranne.

Analyse : $C_{13}H_{20}O_3$, calculé %, C 69,41 ; H 8,42 ; trouvé %, C 69,91 ; H 8,81.

Biphényluréthane, F 148° :

Analyse : $C_{27}H_{30}O_5N_2$, calculé %, N 6,05 ; trouvé %, N 5,88.

Phényl-5 formyl-5 pentanoïque :



$$C_6H_5CH(CHO)(CH_2)_3COOH.$$

Transposition de l'ester glycidique. On chauffe 4 h à reflux 0,3 mole d'ester glycidique dans 1 500 ml d'eau avec 75 g de carbonate de sodium. Après dissolution on acidifie jusqu'à pH 3 par de l'acide phosphorique et l'on chauffe 2 h à reflux. On concentre, extrait à l'éther et l'acide aldéhyde cristallise par évaporation de l'éther. Ce composé est réducteur vis-à-vis de la liqueur de Fehling et recolore le réactif de Schiff. Rdt 26 %, F 59° (eau).

Analyse : $C_{12}H_{15}O_3$, calculé %, C 69,88 ; H 6,84 ; trouvé %, C 69,77 ; H 6,66.

Semicarbazone, F 167° :

Analyse : calculé %, N 15,96 ; trouvé %, N 15,87.

Ester de p. bromophénacyle, F 71°.

Analyse : calculé %, C 59,55 ; H 4,74 ; trouvé %, C 59,17 ; H 4,75.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) R. Gelin et S. Gelin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1400.

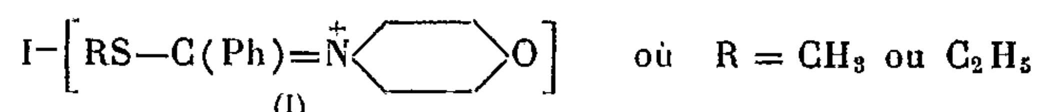
(2) Darzens, *Comptes rendus*, 139, 1904, p. 1214.

(*Institut National des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure des dérivés résultant de l'action des halogénures d'alcoyles sur la* N-(*o-hydroxyphénylthiocarbonyl*) N'-*méthylpipérazine*. Note (*) de M. **René Guépet**, Mme **Abigaël Carayon-Gentil** et M. **Pierre Chabrier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent la préparation de la N-(*o*-hydroxyphénylthiocarbonyl) N'-méthylpipérazine et de quelques-uns de ses dérivés résultant de l'action des halogénures d'alcoyles. Ils fixent la structure de ces derniers composés par examen de leurs spectres infrarouge et ultraviolet.

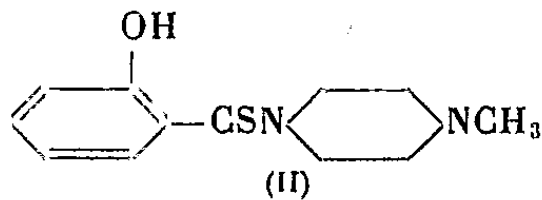
D. A. Peak et F. Stansfield [1] ont attribué aux composés (I) décrits par l'un de nous [2] et provenant de l'action des iodures de méthyle ou d'éthyle sur la N-morpholylthiobenzamide, la structure :



Ils se basent sur le fait que leurs spectres d'absorption infrarouges ne présentent pas de bandes vers 1300-1400 cm^{-1} (C=S) mais possèdent une bande intense à 1580 cm^{-1} due au groupe C=N^{+} [3]. Nous avons vérifié qu'ils ne possédaient plus de chromophores C=S en spectrométrie ultraviolette.

La vibration C=S des thioamides n'est pas localisée, mais on note [4] l'apparition de bandes caractéristiques à 940-1140 cm^{-1} (A), 1260-1420 cm^{-1} (B) et 1395-1570 cm^{-1} (C). L'absorption ultraviolette $n \to \pi$ de N—C=S se situe vers 330-380 mμ.

Nous nous sommes proposé d'étudier la structure des composés résultant de l'action des halogénures d'alcoyle sur la N-(*o*-hydroxyphénylthiocarbonyl) N'-méthylpipérazine (II) :



Ce dernier composé (F 151°) s'obtient aisément selon une méthode décrite par l'un de nous [5] à propos d'autres salicylthioamides N-disubstitués. Il suffit de chauffer au bain-marie des quantités sensiblement équimoléculaires d'aldéhyde salicylique, de soufre et de N-méthylpipérazine.

L'action des halogénures d'alcoyle sur (II) varie avec la nature de l'halogénure engagé. Ainsi, par action de l'iodure de méthyle en excès

sur (II) en milieu acétonique par exemple, on obtient la fixation de 2 mol d'iodure de méthyle par molécule de thioamide [composé (III)], alors que, si l'on opère dans les mêmes conditions avec le bromure de méthyle ou avec le bromure de benzyle, on ne peut fixer qu'une seule molécule d'halogénure d'alcoyle [composés (IV) et (V)].

Les spectres infrarouges des composés (II), (III), (IV) et (V) ont été enregistrés sur spectrophotomètre « Leitz », et les spectres ultraviolets sur

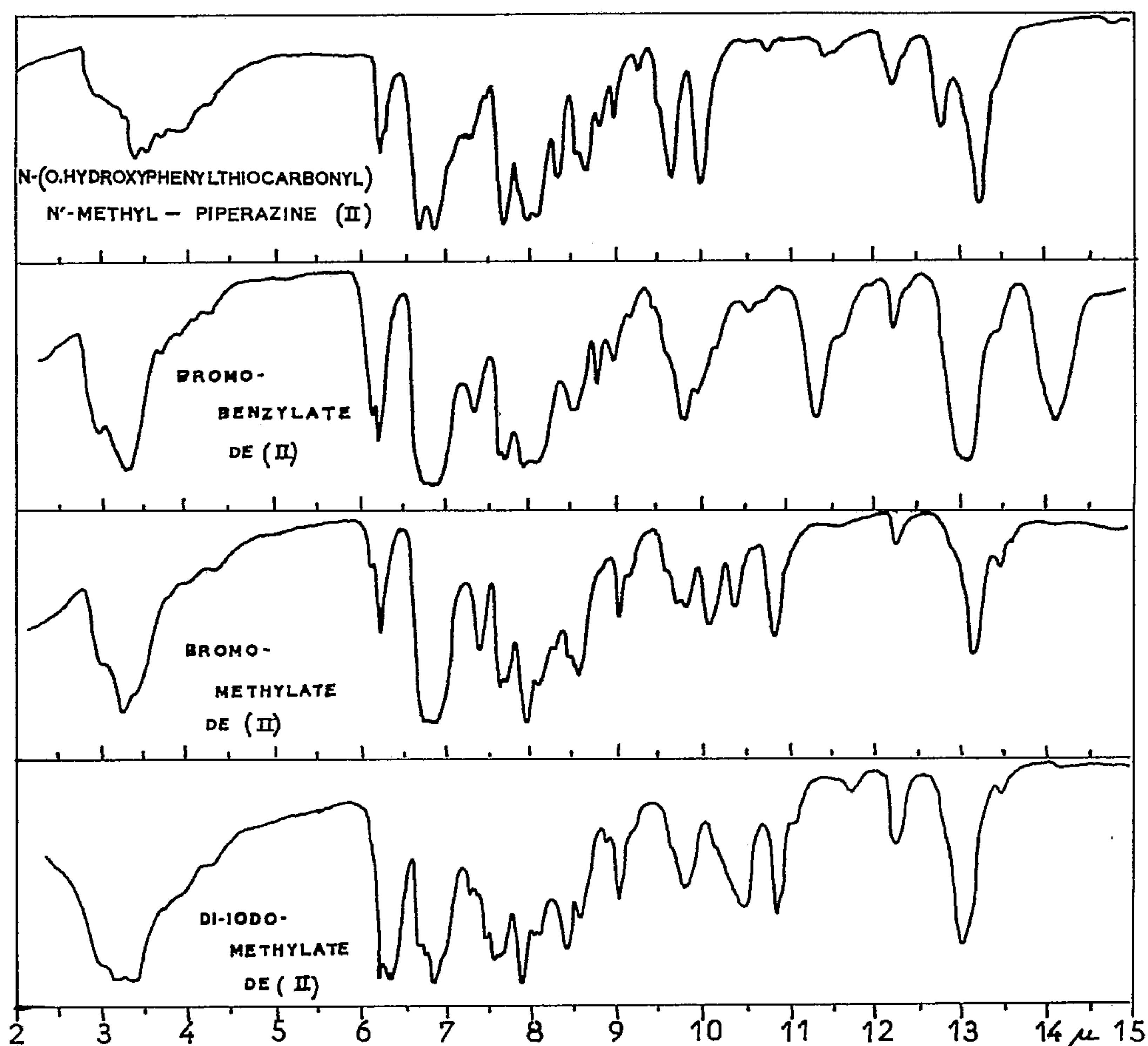


Fig. 1.

« Beckmann DK 1 ». Les échantillons ont été examinés sous forme de pastilles KBr (1 à 3 mg/cm²) en infrarouge et en solution dans l'éthanol anhydre en ultraviolet (afin d'éviter toute décomposition).

Les figures *a* et *b* présentent les résultats obtenus :

Infrarouge (*fig. a*) : La bande C de —N—C=S se trouve à 6,7 μ (1500 cm⁻¹ environ). La bande B n'est pas identifiable avec précision. Des trois composés étudiés, seul le diiodométhylate présente une bande

à 6,4 μ correspondant à la présence de $C=\overset{+}{N}$ avec disparition de 6,7 μ (qui se retrouve dans les deux autres composés vers 6,80-6,85 μ).

Ultraviolet (*fig. b*) : Nous retrouvons les trois maximums d'absorption à 240 et 285 mμ (noyau) et 364 mμ ($n \rightarrow \pi$, C=S). A part un effet bathochrome sur 364 mμ (qui passe à 381 mμ), le spectre n'est pas profondément

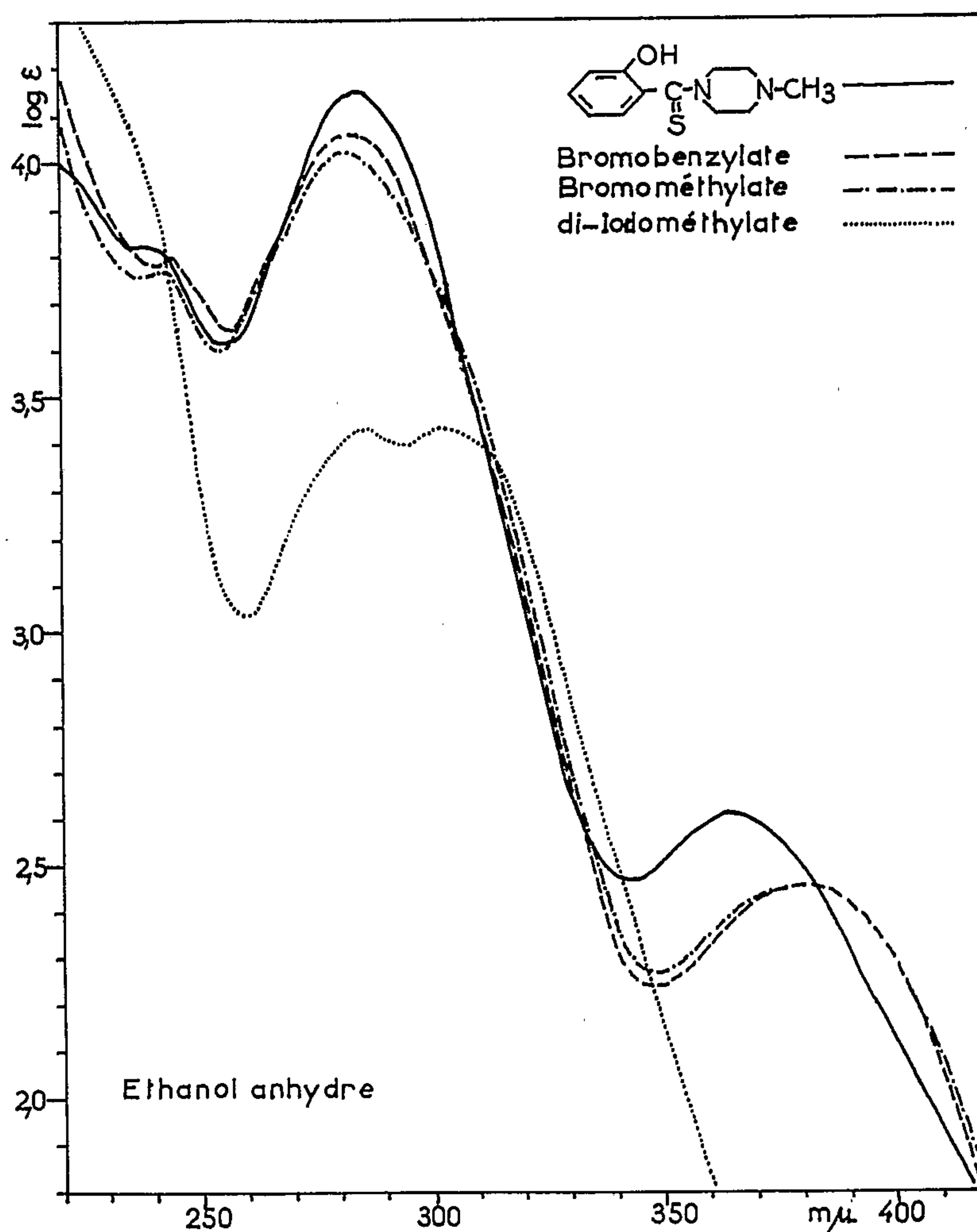
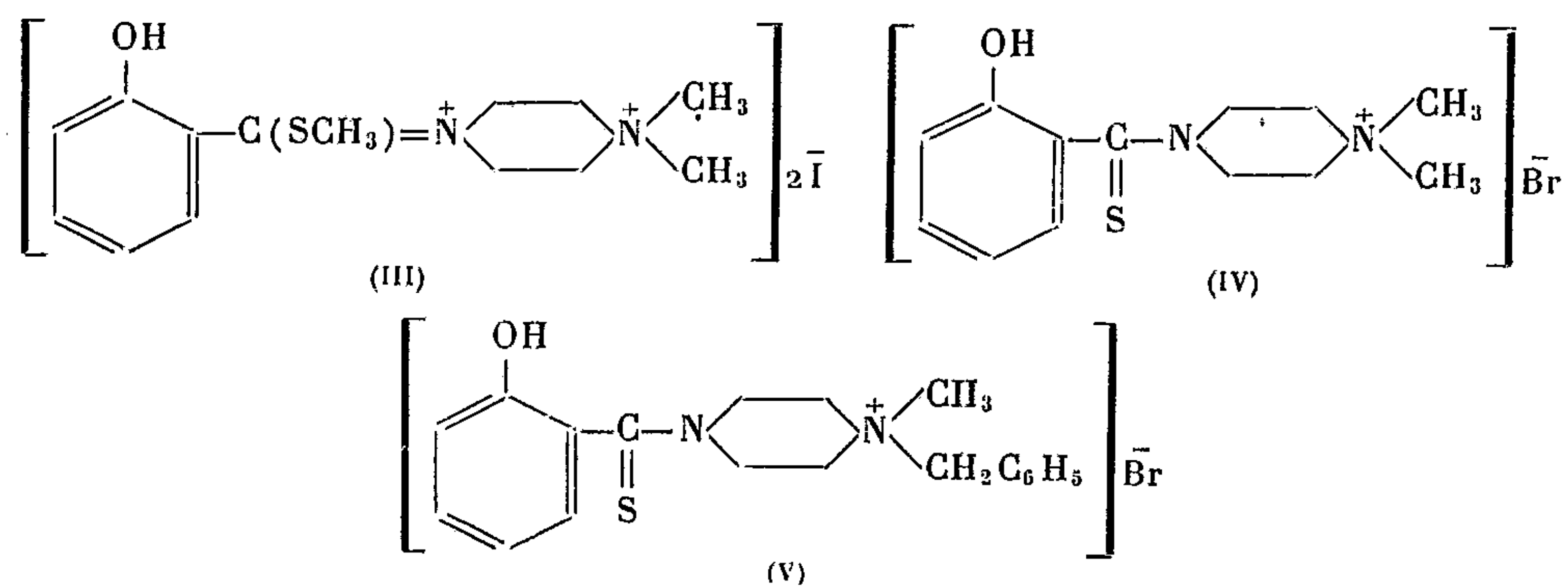


Fig. 2.

modifié par la réaction avec les bromures de benzyle et de méthyle. Le diiodométhylate ne possède plus de maximum « C=S » et la bande 285 mμ subit un effet hypo et bathochrome. (L'apparition de deux maximums n'est pas expliquée et peut provenir d'un début de décomposition durant la mesure.)

Conclusion. — Les deux méthodes sont en accord : seul le diiodométhylate possède, en partie tout au moins, la structure attribuée aux dérivés (I). Dans les trois cas étudiés, l'halogénure se fixe par priorité sur l'azote non lié à C=S.

Les structures de ces différents composés sont bien celles indiquées par les formules (III), (IV) et (V) :



(*) Séance du 7 janvier 1963.

(¹) D. A. Peak et F. Stansfield, *J. Chem. Soc.* (London), 1952, p. 4067.

(²) P. Chabrier et S. Renard, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1673.

(³) Randall et coll., *Infrared Determination of Organic Structures*, Van Nostrad Co, Inc., New-York, 1949, p. 5.

(⁴) C. N. R. Rao et R. Venkataraghavan, *Spectroch. Acta*, 18, 1962, p. 541-547.

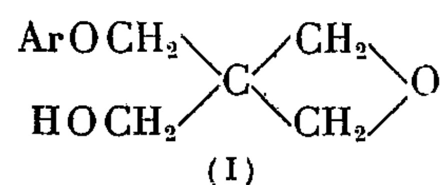
(⁵) P. Chabrier et S. Renard, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 12, 1950, p. 1187.

(*C. N. R. S., Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris et Centre de Recherches d'Antony*, 182, *avenue Aristide Briand, Antony, Seine.*)

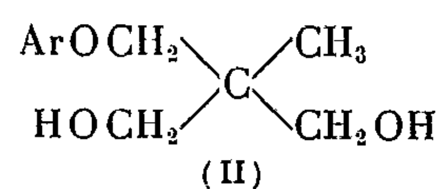
CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation des aryloxyméthyl-2 méthyl-2 propanediols-1.3*. Note (*) de Mme **Jacqueline Seyden-Penne** et Mlle **Anne-Marie Somny**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs obtiennent les aryloxyméthyl-2 méthyl-2 propanediols-1.3 en quatre étapes à partir du trihydroxyméthyl-1.1.1 éthane en passant par les aryloxyméthyl-3 méthyl-3 oxétannes dont l'hydrolyse acide est suivie par spectrophotométrie dans l'infrarouge.

Avec J. Cheymol et P. Chabrier [1], nous avons montré que la réduction des aryloxyméthyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétannes (I) par $LiAlH_4$ dans le THF donnait les aryloxyméthyl-2 méthyl-2 propanediols-1.3 (II) qu'on obtenait ainsi en quatre étapes à partir du pentaérythritol [2]



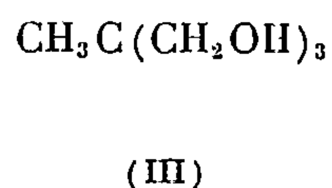
(I)



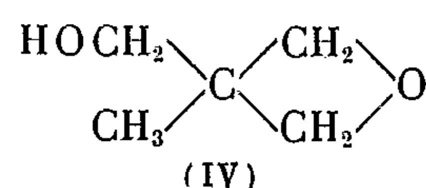
(II)

Nous décrivons ici une nouvelle synthèse de ces composés à partir du trihydroxyméthyl-1.1.1 éthane (III), également en quatre étapes, mais dont les rendements globaux sont supérieurs à ceux de la méthode précédente.

Ce triol (III) est transformé en oxétanne correspondant (IV) par pyrolyse de son carbonate interne, lui-même préparé par transestérification avec du carbonate d'éthyle, en présence de potasse, selon Pattison [3].



(III)



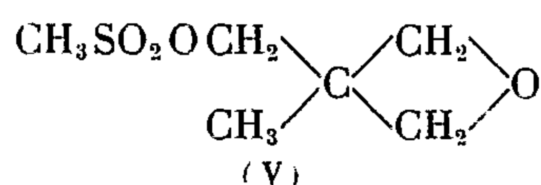
(IV)

Par action du chlorure de méthanesulfonyle dans le toluène en présence de triéthylamine et à 0° pour éviter l'ouverture du cycle oxétanne [4], on obtient avec un rendement de 75 % le méthanesulfonate correspondant (V), F 43°.

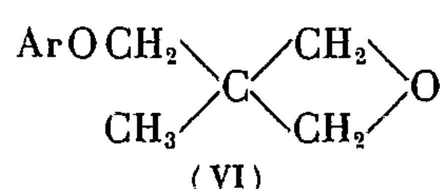
Dans les mêmes conditions, le chlorure de *p*-toluène-sulfonyle réagit beaucoup plus lentement et l'isolement de l'ester s'avère plus difficile.

L'action d'un phénate alcalin, dans l'éthanol au reflux, pendant 4 h sur le mésylate (V) conduit aux aryloxyméthyl-3 méthyl-3 oxétannes (VI) avec de bons rendements. Il est à noter que nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'exemple de la réaction de Williamson à partir de mésylates.

Avec les tosylates le temps de chauffage est souvent plus long [5].



(V)



(VI)

Cette dernière réaction effectuée dans l'acétone au reflux en présence de CO_3K_2 selon Hurd et Perletz donne des résultats moins satisfaisants.

L'hydrolyse acide, dans le dioxanne aqueux au reflux, des oxétannes éthers de phénols (VI) permet d'obtenir les aryloxyméthyl-2 méthyl-2 propanediols-1.3 (II) dont le point de fusion après mélange avec les composés préparés par la méthode à $LiAlH_4$ n'est pas abaissé. Leurs spectres d'absorption dans l'infrarouge sont superposables.

La durée de l'hydrolyse est déterminée par spectrophotométrie dans l'infrarouge en observant la régression de la bande à 10,3 μ caractéristique du cycle oxétanne en fonction du temps, sur une solution chloroformique à 5 % du produit de la réaction.

Nous indiquons ci-dessous les constantes des nouveaux aryloxyméthyl-3 méthyl-3 oxétannes (VI) préparés au cours de ce travail.

Ar.	Formules brutes.	F ou É (°).	Rdt (%).
C_6H_5	$C_{11}H_{14}O_2$	$É_{12}$ 135	74
$C_6H_4CH_3(o)$	$C_{12}H_{16}O_2$	$É_{12}$ 143-144	90
$C_6H_4CH_3(m)$	$C_{12}H_{16}O_2$	$É_{12}$ 146	75
$C_6H_4CH_3(p)$	$C_{12}H_{16}O_2$	$É_{12}$ 146-147	65
$C_6H_4OCH_3(o)$	$C_{12}H_{16}O_3$	$É_{12}$ 164	72
$C_6H_4Cl(o)$	$C_{11}H_{13}O_2Cl$	$É_{12}$ 157-159	65
$C_6H_4Cl(p)$	$C_{11}H_{13}O_2Cl$	$É_{12}$ 166	60
$C_6H_3Cl_2(2.4)$	$C_{11}H_{12}O_2Cl_2$	$É_{12}$ 181-183	52
β-naphtyl	$C_{15}H_{16}O_2$	F 96-7	92

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) J. Cheymol, P. Chabrier, J. Seyden-Penne et A. Somny, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1951.

(2) P. Piganiol, J. Cheymol, J. Seyden-Penne et P. Chabrier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 255.

(3) D. B. Pattison, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3455.

(4) P. Chabrier et J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 2074.

(5) F. Drahowzal et D. Klamann, *Monatsh.*, 82, 1951, p. 588; K. Kratzl, E. Klein et W. Grosch, *Monatsh.*, 93, 1962, p. 49.

(*Institut de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris* et *C. N. R. S.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les isomères géométriques de l'éthylidène-2 cyclohexanone.* Note de MM. **Jacques Émile Dubois** et **Marc Dubois**, présentée par M. Georges Champetier.

La condensation de la cyclohexanone et de l'éthanal en milieu basique conduit à un β-cétol. La déshydratation par catalyse acide de ce β-cétol fournit deux cétones α-éthyléniques, isomères cis et trans dont les structures absolues sont déterminées par voies physiques et chimiques.

La condensation de la cyclohexanone et de l'éthanal en milieu basique suivant la méthode de Powell (1) conduit au β-cétol, l'(hydroxy-1 éthyl)-2 cyclohexanone.

$É_2$ 72°; n_D^{25} 1,4730. Analyse : $C_8H_{14}O_2$, calculé %, C 67,57; H 9,93; trouvé %, C 67,90; H 10,10.

Il se forme également une cétone α-éthylénique A, l'éthylidène-2 cyclohexanone.

$É_8$ 74°; n_D^{25} 1,4905; 2.4-DNPH F 227°; semicarbazone F 214°. Spectre ultraviolet : bande K, λ_m 245 mμ, ε 6 170; bande R, λ_m 323 mμ, ε 52.

Par déshydratation en milieu acide du cétol, nous avons obtenu deux cétones α-éthyléniques dans les proportions 90 et 10 %. La première a été identifiée à A décrite ci-dessus. L'autre, que nous désignerons par B, isomère de A ($C_8H_{10}O$, calculé %, C 77,48; H 9,74; trouvé %, C 77,63; H 9,78) a pour constantes physiques : $É_8$ 58°; n_D^{25} 1,4810; 2.4-DNPH F 228°; semicarbazone F 228°. Spectre ultraviolet : bande K, λ_m 238,5 mμ, ε 4 820; bande R, λ_m 312 mμ; ε 46.

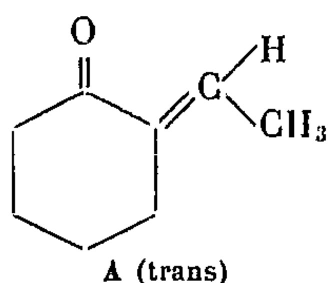
A et B donnent la même 2.4-DNPH : même point de fusion 228°, spectres ultraviolet et infrarouge identiques. Les semicarbazones sont différentes : celle de A, F 214°, spectre ultraviolet : λ_m 263,5 mμ, ε 10 000; celle de B, F 228°, spectre ultraviolet : λ_m 254,5 mμ, ε 9 450.

Par hydrogénation catalytique B, comme A, donne l'éthyl-2 cyclohexanone. Toutefois B, comparée à l'éthyl-2 cyclohexène-2 one, préparée par une autre méthode, en diffère en tout point.

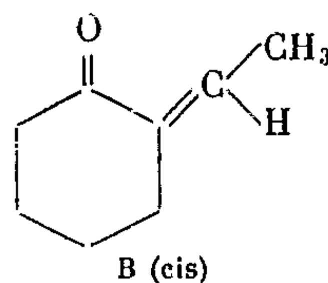
La cétone B ne peut donc être que l'isomère géométrique de A. D'ailleurs par ozonolyse les deux cétones A et B conduisent à un mélange de cyclohexane-dione-1.2 et d'acide adipique.

Les spectres infrarouges de A et B ne possèdent pas les bandes caractéristiques des cétones éthyléniques conjuguées aliphatiques cis et trans (730 et 980 cm^{-1}) [(2), (3), (4), (5)] qui existent vraisemblablement sous la forme *s*-trans en tenant compte des résultats de R. Mecke et K. Noack (6). En l'absence de données sur les cétones α-éthyléniques *s*-cis nous émettons l'hypothèse qu'il ne correspondrait à cette structure aucune bande d'absorption forte dans cette région.

La résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) permet d'attribuer [(7), (8)] à B la structure cis et à A la structure trans. En effet, dans la zone de o à 3 p. p. m. les spectres R. M. N. de A et de B sont sensiblement identiques. Mais le proton vinylique a un déplacement chimique τ de 6,62 p. p. m. pour A et de 5,6 p. p. m. pour B.



A (trans)



B (cis)

Les cétones A et B ont des réactivités différentes. Alors que B réagit anormalement sur le magnésien du bromure d'éthyle, A donne lieu à des réactions normales. De même, le dérivé lithien de l'acétate de tertiobutyle $LiCH_2CO_2$-*t*-Bu donne l'hydroxyester attendu avec A et ne réagit pas avec B.

En chauffant A ou B purs en milieu acide, on obtient dans les deux cas un mélange des deux cétones dans des proportions voisines de celles obtenues lors de la déshydratation acide du cétol. Ces cétones existent donc sous la forme d'un équilibre $A \rightleftharpoons B$ que nous interprétons par le passage par un état de transition du type énolate commun aux deux cétones.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) S. G. Powell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 2514.

(2) R. Heilmann, G. de Gaudemaris, P. Arnaud et G. Scheuerbrandt, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 112.

(3) V. Theus, W. Surber, L. Colombi et H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 239 et 255.

(4) V. Theus et H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 39, 1956, p. 1290.

(5) G. Vavon et V. M. Mitchovitch, *Bull. Soc. Chim.*, 45, 1939, p. 961.

(6) R. Mecke et K. Noack, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 210.

(7) Jackmann, *Applications of N. M. R. Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, 1959.

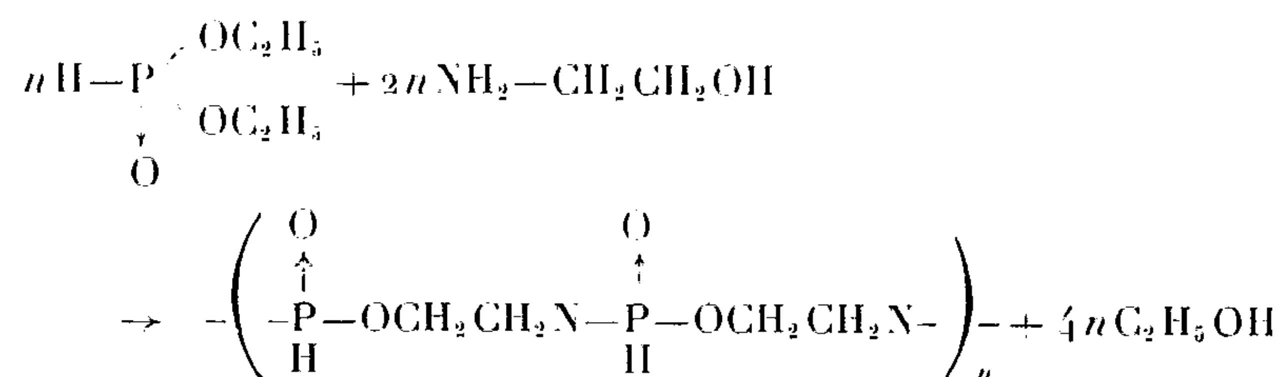
(8) M. Martin, *Thèse*, Paris, 1961.

(*Laboratoire de Chimie organique physique*,
1, *rue Guy-de-la-Brosse, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le phosphite mono-aminoéthylique.* Note (*) de MM. **Georges Quesnel, André Thiot, Harold Coates** et **Ramon Burgada**, présentée par M. Georges Champetier.

Le phosphite mono-aminoéthylique a été obtenu par différents modes de synthèse. L'étude de son spectre d'absorption infrarouge a confirmé sa structure.

En vue de préparer des poly-amido-esters de l'acide phosphoreux, nous avons tenté de condenser la mono-éthanolamine sur le phosphite diéthylique suivant l'équation :



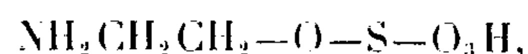
Cette réaction conduite sous vide à des températures croissant jusqu'à 180°, nous a permis d'obtenir une masse vitreuse, hygroscopique, qui, reprise par l'alcool, se séparait en une partie soluble et en cristaux blancs insolubles fondant avec décomposition vers 200°.

Ces cristaux ayant la propriété d'être compatibles avec les solutions aqueuses de phénoplastes et d'aminoplastes et de conférer à ceux-ci un caractère d'ignifugation totale ou partielle suivant les proportions des mélanges, nous avons été conduits à en élucider la structure et à en déduire un procédé de synthèse.

L'analyse pondérale de ce produit cristallin et une détermination cryoscopique nous ont permis de lui attribuer la formule brute suivante : $C_2H_8NO_3P$.

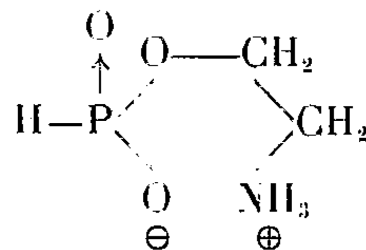
Son spectre infrarouge présente les maximum d'absorption ci-après : 770, 915, 975, 1010, 1015, 1025, 1040, 1150, 1195, 1210, 1290, 1320, 1370, 1400, 1460, 1565, 1640, 1850, 1950, 2150, 2320, 2400, 2460, 2520, 2610 cm^{-1}.

Par comparaison de ce spectre avec ceux du sulfate mono-aminoéthylique,



$$NH_2CH_2CH_2-O-S-O_3H,$$

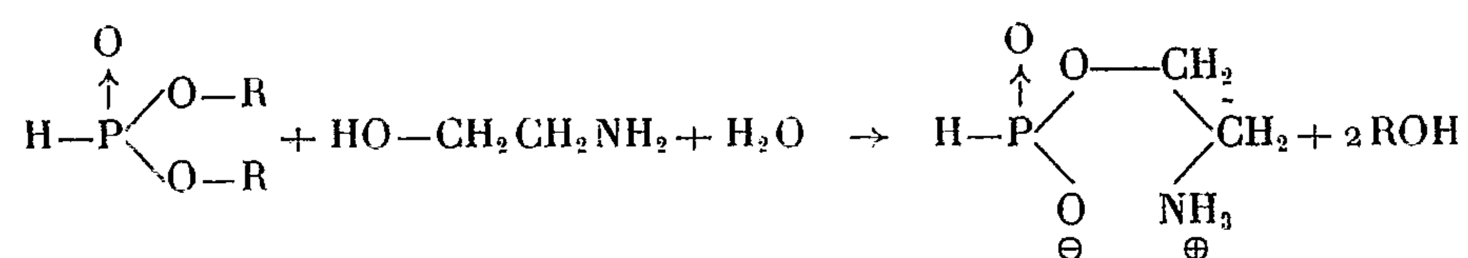
du diphénylboronate aminoéthylique [1], du phosphite acide d'éthanolamine et du phosphite de pipérazine, nous avons été amenés à penser que ce corps pouvait être représenté par la formule bétaïnique suivante :



[Une recherche préliminaire nous a montré qu'aucune publication sur l'isolement ou la fabrication de cet ester phosphoreux n'avait été faite, tandis que l'ester correspondant de l'acide phosphorique est signalé dans l'urine et la sueur humaines ([2])].

Cette hypothèse a été confirmée par les différents modes de synthèse que nous avons réalisés. (Les chiffres mentionnés après chaque synthèse indiquent dans l'ordre : la température maximale atteinte au cours de la réaction et le rendement.)

1. Par réaction d'un phosphite dialcoylique sur une molécule de mono-éthanol-amine et une molécule d'eau :

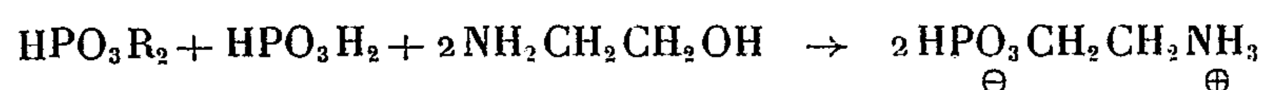


a. Phosphite diméthylique : 160°, 55 %;
b. Phosphite diéthylique : 180 , 80 ;
c. Phosphite di-isopropylique : 180 , 90 ;
d. Phosphite dibutylique : 180 , 65 .

2. Par réaction d'un phosphite triarylique sur une molécule d'éthanol-amine et deux molécules d'eau.

a. Phosphite triphénylique : 170°, 80 %.

3. Par réaction d'une molécule de phosphite dialcoylique, d'une molécule d'acide phosphoreux et de deux molécules d'éthanolamine :

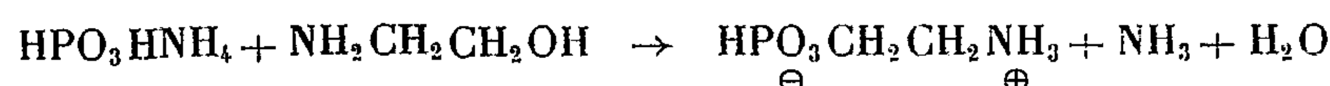


$$HPO_3R_2 + HPO_3H_2 + 2\,NH_2CH_2CH_2OH \rightarrow 2\,H\underset{\ominus}{PO_3}CH_2CH_2\underset{\oplus}{NH_3}$$

a. Phosphite diméthylique : 160°, 50 %;
b. Phosphite diéthylique : 180, 75 .

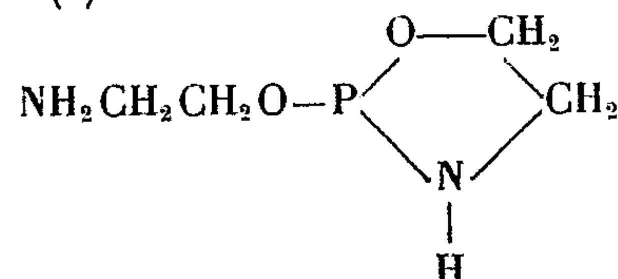
4. Par estérification directe de l'acide phosphoreux par la mono-éthanol-amine : 200°, 60 %.

5. Par action de la mono-éthanolamine sur le phosphite monoammonique : 180°, 85 % :



$$HPO_3HNH_4 + NH_2CH_2CH_2OH \rightarrow H\underset{\ominus}{PO_3}CH_2CH_2\underset{\oplus}{NH_3} + NH_3 + H_2O$$

6. La tri-(diméthylamino)phosphine réagit sur deux molécules d'éthanol-amine pour donner, par réactions d'alcoolyse et d'aminolyse le produit cyclique suivant, F 112° ([3]) :



Ce corps très hygroscopique est facilement hydrolysé par deux molécules d'eau en phosphite mono-aminoéthylique.

Dans toutes ces préparations le phosphite mono-aminoéthylique a été cristallisé dans l'alcool méthylique aqueux.

C'est un produit blanc, non hygroscopique, F 208°. Insoluble dans la plupart des solvants organiques, soluble dans l'eau et l'acide acétique. La solution aqueuse saturée contient environ 60 % du produit. Les solutions aqueuses sont stables et faiblement acides.

Nous avons préparé le produit similaire à partir de l'isopropanolamine, F 185°.

Les diverses réactions effectuées au cours de ce travail confirment que lorsqu'un ester organique de l'acide phosphoreux est mis en réaction avec un aminoalcool, c'est la réaction d'alcoolyse qui a lieu et non la réaction d'aminolyse.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) Produit fourni par Mlle J. Soulié.

(2) M. A. Sheiman, *A review of monoethanolaminechemistry*, N. R. L. Report 5746, p. 7.

(3) Burgada, *Thèse*, Université de Paris, 1963.

(*Laboratoires de Chimie de l'École Normale Supérieure, Paris*, 5e,
Laboratoires de Chimie, Bezons, Seine-et-Oise
et *Chemical Laboratories, Oldbury, Bm., Angleterre.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Bromation des pyrazolines-2*. Note (*) de MM. **José Elguero** et **Robert Jacquier**, transmise par M. Max Mousseron.

La bromation des pyrazolines non substituées à l'azote conduit aux pyrazoles correspondants, par l'intermédiaire de N-bromopyrazolines. Dans le cas de la triméthyl-3.5.5 pyrazoline, le dérivé N-bromé a pu être isolé; sa bromation s'accompagne d'une transposition rétropinacolique.

Les résultats de la littérature [(1) à (4)] indiquent, sans que le mécanisme soit précisé, que la bromation des pyrazolines non substituées à l'azote, conduit aux pyrazoles correspondants, qui peuvent à leur tour se bromer en 4 lorsque cette position est libre.

Nous avons décidé de reprendre cette étude, après avoir constaté (5) que pour les pyrazolines N-arylées, la bromation intervient préférentiellement en position 3, la substitution en 4 se produisant ensuite plus difficilement et nécessitant un reflux dans l'acide acétique.

Lorsqu'une mole de brome dans le chloroforme est ajoutée dans la solution chloroformique de méthyl-5 pyrazoline (I), une huile rouge se sépare. Cette huile, instable, dégage très rapidement des vapeurs d'acide bromhydrique. Son spectre R. M. N. (11), assez complexe, ne présente plus le doublet caractéristique du couplage entre le méthyle et le proton en 5; dans le spectre de (I), ce doublet est centré sur $8{,}82.10^{-6}$ (J = 6,8). Par contre, le spectre de l'huile brute présente une bande de forte intensité à $7{,}32.10^{-6}$ que nous attribuons au méthyle de la bromo-1 méthyl-3 pyrazoline (II). Nous avons, en effet, retrouvé la même bande dans le spectre du produit brut de bromation de la méthyl-3 pyrazoline (pour cette dernière, la bande unique due au méthyle se situe à $8{,}03.10^{-6}$).

Lorsqu'on abandonne l'huile précédente au dessiccateur, elle se transforme avec un fort dégagement d'acide bromhydrique en une masse jaunâtre, purifiée par dissolution dans l'alcool absolu et reprécipitation par l'éther anhydre; ce bromhydrate (IV), extrêmement hygroscopique et qui ne présente pas de point de fusion défini, a été identifié par l'identité de son spectre R. M. N. avec celui d'un échantillon de bromhydrate préparé à partir du méthyl-3 (5) pyrazole (III).

La bromation de (I) avec deux moles de brome donne, par contre, directement le bromhydrate de méthyl-3 (5) bromo-4 pyrazole (VI), F 185-187° (Analyse : trouvé %, N 12,07) dont un échantillon a également été préparé par action de l'acide bromhydrique sur le méthyl-3 (5) bromo-4 pyrazole (V) (12). Les spectres R. M. N. des composés (III)-(VI) sont réunis dans le tableau I.

La formation transitoire de (II), qui se déshydrohalogène rapidement en un pyrazole uniquement susceptible de donner une réaction de substi-

tution électrophile en position 4, rend compte de l'impossibilité d'halogéner en 3 des pyrazolines du type (I). Nous avons déjà signalé [(5), (7)] d'autres isomérisations de pyrazolines 5-substituées en pyrazolines 3-substituées.

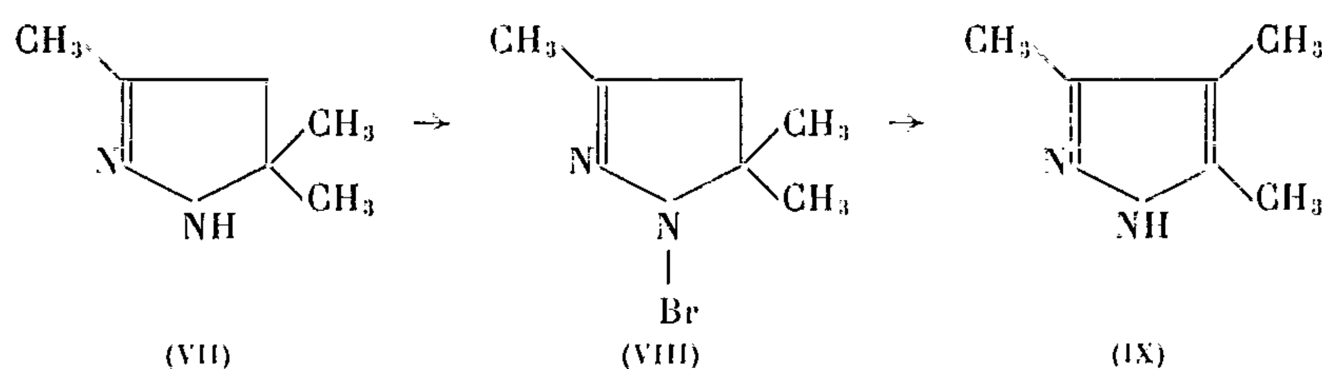
TABLEAU I.

	(III).	(IV).	(V).	(VI).
Méthyl-3 (5)	7,68	7,40	7,69	7,41
H-4	3,94 (*d*)	3,52 (*d*)	-	-
H-5 (3)	2,52 (*d*)	2,02 (*d*)	2,50	2,04

Dans l'action du brome en solution chloroformique sur la triméthyl-3.5.5 pyrazoline (VII), Curtius et Zinkeisen (1) ont uniquement isolé du bromhydrate du produit de départ, et ont attribué l'absence de réaction de substitution à l'impossibilité de formation d'un pyrazole par simple déshydrohalogénation.

En reprenant l'étude de cette réaction, nous avons obtenu, à côté d'une faible quantité de bromhydrate de (VII), F 170° (Analyse : trouvé %, C 37,45; H 6,76; N 14,59), de la N-bromo triméthyl-3.5.5 pyrazoline (VIII) (Rdt 83 %).

Ce produit, $É_{0,5}$ 58°, F 16° (Analyse : trouvé %, C 37,57; H 5,74), libère l'iode d'une solution acide d'iodure de potassium et donne à chaud un précipité de bromure d'argent par action d'une solution pyridinique de nitrate d'argent; il est réduit par l'anhydride sulfureux en (VII). Son spectre infrarouge ne présente pas de bande NH et contient un doublet à 1 360-1 370 cm^{-1} caractéristique du gem-diméthyle. Son spectre R. M. N. présente une bande intense à $8,55.10^{-6}$ correspondant au gem-diméthyle, une autre d'intensité moindre due au méthyle en 3 à $7,86.10^{-6}$ et un quartet centré sur $8,01.10^{-6}$ (J = 14,7) dû aux deux protons en 4.



La N-bromo triméthyl-3.5.5 pyrazoline ne se brome pas dans le chloroforme; dans l'acide acétique à reflux, on obtient, après élimination du solvant, un solide noir impur qui contient du bromhydrate de N-bromo triméthyl-3.4.5 pyrazole (X); on retrouve en effet dans son spectre R.M.N. les bandes données par le bromhydrate orange, préparé selon Hüttel et coll. (8) par bromation du triméthyl-3.4.5 pyrazole (IX); les solides orange et noir donnent tous deux, par action d'un équivalent de méthylate de sodium dans le méthanol, du bromhydrate de triméthyl-3.4.5 pyrazole (XI), F 257° (Analyse : trouvé %, C 37,02; H 5,64; N 14,43).

Les spectres R. M. N. de (IX), (X) et (XI) sont réunis dans le tableau II.

TABLEAU II.

	(IX).	(X).	(XI).
Méthyl-3 (5)................	7,80	7,54	7,57
Méthyl-4....................	8,09	8,00	8,02

Le passage de (VIII) à (IX) implique une transposition rétropinacolique que von Auwers et Kreuder (9) avaient déjà signalée pour le dérivé N-*p*-nitrophénylé. Une transposition analogue, par bromation dans l'acide acétique à reflux de la tétraméthyl-1.3.5.5 pyrazoline, $É_{25}$ 61° [obtenue par action de l'iodure de méthyle sur (VII)] (Analyse : trouvé %, C 66,51; H 11,13) conduit, avec un rendement de 20 %, au tétraméthyl-1.3.4.5 pyrazole, picrate, F 192° (10).

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) TH. CURTIUS et F. WIRSING, *J. prakt. Chem.*, (2), 50, 1894, p. 531; TH. CURTIUS et E. ZINKEISEN, *Ibid.*, (2), 58, 1898, p. 310.

(2) E. BUCHNER et H. DESSAUER, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 26, 1893, p. 258.

(3) K. VON AUWERS et P. HEIMKE, *Ann. Chem.*, 458, 1927, p. 186.

(4) W. E. PARHAM et W. R. HASEK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 799.

(5) J. ELGUERO, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1267; *Thèse Université*, Montpellier, 1961.

(6) L. KNORR et J. MACDONALD, *Ann. Chem.*, 279, 1894, p. 217.

(7) R. JACQUIER et J. ELGUERO, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 294; 1960, p. 787.

(8) R. HUTTEL, H. WAGNER et P. JOCHUM, *Ann. Chem.*, 593, 1955, p. 179.

(9) K. VON AUWERS et A. KREUDER, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 58, 1925, p. 1974.

(10) K. VON AUWERS et F. BERGMANN, *Ann. Chem.*, 472, 1929, p. 287.

(11) Les spectres R. M. N. ont été déterminés par MM. Arnal et Wylde au moyen d'un appareil « Varian modèle V-4311 » fonctionnant sous 56,4 Mc/s, sur des solutions dans le deutérochloroforme et par rapport au tétraméthylsilane comme référence interne. Les résultats sont exprimés au moyen du coefficient τ de Tiers.

(12) Signalons que Knorr (6) indique obtenir (VI) par action du brome sur une solution aqueuse de (III), et donne un point de fusion de 135°.

(*Laboratoire de Chimie M. P. C. 1, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

GÉOLOGIE. — *La leçon du séisme d'Agadir.*
Note (*) de M. **Georges Dubourdieu**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le Service géologique du Maroc vient de publier plusieurs études concernant le tremblement de terre survenu à Agadir le 29 février 1960 (1). Or, les faits mis en évidence rejoignent certaines constatations sur la tectonique récente de l'Afrique du Nord et sur la répartition géographique des séismes, constatations antérieures à la destruction d'Agadir. Il y a donc un enseignement à tirer. Tel est l'objet de cette Note, rédigée dans un but pratique.

Les faits. — 1. En 1959, l'attention de l'Académie des Sciences est attirée sur un mode particulier de déformation intéressant l'Afrique du Nord depuis le Miocène (2). Voici, brièvement rappelées, les observations de base utiles aujourd'hui.

a. Le Maghreb est sillonné, de la Tunisie au Maroc, par de nombreuses anomalies tectoniques, toutes orientées du Nord-Est au Sud-Ouest et constituant les « transversales » de L. Glangeaud. Or, tout se passe comme si ces anomalies jalonnaient des axes de cisaillement du bâti géologique ou, si l'on préfère, des zones de décrochement du socle sous-jacent aux dépôts secondaires et tertiaires.

b. Les décalages horizontaux observés en surface se font toujours dans la même direction et dans le même sens relatif. Par rapport aux repères situés au Nord-Ouest d'une transversale quelconque, les mêmes repères sont décalés vers le Nord-Est de l'autre côté de la transversale étudiée.

c. Les fronts des unités charriées au cours du Miocène sont déformés sur les tracés des perturbations orientées du Nord-Est au Sud-Ouest.

2. Comme les cisaillements inférés en Afrique paraissaient très récents, il était normal de rechercher s'ils correspondaient de nos jours à des endroits instables, particulièrement éprouvés par les tremblements de terre. J'examinai la question pour l'Algérie, en utilisant un répertoire établi par J.-P. Rothé et donnant des indications sur une centaine de séismes ressentis depuis 1716. Le résultat, annoncé un mois avant Agadir est, en substance, le suivant (3) : les correspondances entre les zones les plus sismiques et les grands axes d'anomalies transversales sont trois fois plus nombreuses qu'elles auraient dû l'être, si les dislocations soupçonnées dans le bâti n'avaient eu aucune influence sur la répartition géographique des secousses naturelles.

3. Prenons le dossier d'Agadir. La ville est située en bordure d'une flexure accusée, marquant la limite entre les derniers plis de l'Atlas et la

plaine subsidente du Souss. D'autre part, une carte géologique au 50 000e, dressée par F. Duffaud, F. Rivier et R. Taussac, permet de constater ceci :

a. Un décrochement s'observe à 1500 m environ au Nord-Ouest d'Agadir, à proximité du village d'Adouar. L'accident est orienté du Nord-Est au Sud-Ouest, il est long de 2 à 3 km et son rejet atteint 200 ou 300 m.

b. Plus au Sud, la grande faille de Tildi, orientée également du Nord-Est au Sud-Ouest et longue d'une douzaine de kilomètres, aboutit à Talborj, quartier septentrional d'Agadir. Cette faille est un décrochement dont le rejet atteint 500 m près de Tildi.

c. Les deux accidents d'Adouar et de Tildi ont joué dans le sens indiqué par les décalages des repères géologiques de part et d'autre des grandes transversales de l'Afrique du Nord : par rapport aux compartiments situés au Nord-Ouest des failles, les compartiments sud-est sont déplacés vers le Nord-Est.

4. Selon l'analyse de J.-P. Rothé, la zone la plus éprouvée par le tremblement de terre (intensité X des séismologues) se trouve à l'intersection de la flexure d'Agadir et des deux décrochements d'Adouar et de Tildi. Dans ce secteur, couvrant environ 350 ha, les destructions ont été à peu près totales.

Les conséquences. — Certes, la région atteinte par le séisme est-elle relativement étendue et de très importants dégâts se sont-ils produits assez loin des failles d'Agadir. G. Choubert et A. Faure-Muret estiment ainsi que le tremblement de terre a été provoqué par le rejeu simultané de divers plis, flexures ou dislocations et, selon eux, une seconde zone épicentrale doit être définie vers le village d'Aourir, à 8 km environ au Nord-Nord-Ouest de la ville sinistrée : là, il n'y a pas de failles, mais simplement un synclinal.

Ceci dit, il n'en reste pas moins une concordance remarquable de faits.

Les anomalies transversales du Maghreb, explicables par des cisaillements, correspondent en Algérie à des endroits très sujets aux séismes. Et, d'autre part, la région d'Agadir a été le théâtre de cisaillements, modestes sans doute, mais s'harmonisant avec les perturbations observées le long des grandes dislocations obliques de toute l'Afrique du Nord.

Ainsi, les failles de décrochement orientées du Nord-Est au Sud-Ouest et, d'une manière plus générale, les anomalies tectoniques alignées suivant la même direction jalonnent-elles des secteurs fréquemment dévastés par les secousses sismiques. La prudence incite à les tenir pour responsables de nombreux tremblements de terre.

Cette remarque évoque ce qui se passe en Californie. Elle mérite d'être prise en considération. Pour Agadir d'abord, et pour l'Afrique du Nord.

1. Dans le cas particulier d'Agadir, les décrochements d'Adouar et de Tildi doivent être considérés comme particulièrement dangereux. Mais, en contrepartie — et si l'on tient compte de toutes les failles suspectes de

la région — il est possible de déterminer des endroits paraissant moins exposés aux destructions sismiques. Il suffit de tracer, de part et d'autre des cassures actives ou soupçonnées de l'être, des courbes d'insécurité de valeurs décroissantes, courbes davantage espacées dans le domaine instable du plissement atlasique. La lecture de ces courbes permet de situer, dans un rayon quelconque, les secteurs géologiquement les plus sûrs.

J'ai effectué le travail en doublant l'espacement des courbes d'insécurité en dehors de la plaine du Souss et en utilisant les accidents suivants : décrochements d'Agadir, faille d'Amalou, dislocation reconnue par sondages et passant vers El Kléa et Tifnit.

Voici le résultat obtenu pour un rayon de 10 km autour d'Agadir, résultat excluant les zones de dunes, très dangereuses en cas de tremblement de terre : la région la moins défavorisée longe au Nord-Est la route de Tiznit, depuis Ben Sergao jusqu'à l'entrée d'Inezgane, et ceci sur une profondeur de 4 à 5 km comptée du Sud-Ouest au Nord-Est.

2. Considérons maintenant l'ensemble de l'Afrique du Nord.

Les grands axes d'anomalies transversales requièrent évidemment le maximum de précautions effectives. Alger, en particulier, est très mal située.

Mais, dans le détail, la méthode exposée pour Agadir permet de définir partout, au vu de cartes géologiques bien faites, des zones de sécurité relative. Les endroits à redouter correspondent à toutes les perturbations tectoniques orientées du Nord-Est au Sud-Ouest : cisaillements ou décrochements typiques, inflexions des directrices de la tectonique passée ou des axes des plis récents, structures transversales, accidents variés résultant de poussées dirigées vers le Sud-Ouest ou le Nord-Est, injections horizontales de Trias plastique, failles ou dislocations quelconques, etc. D'autre part, les plis actifs depuis les charriages tertiaires sont également suspects. Là où interfèrent les deux sortes d'éléments tectoniques, plis tardifs et anomalies transversales, les risques semblent considérables. C'est le cas, par exemple, pour Blida, cruellement éprouvée au cours de son histoire.

Certes, aucun point du territoire nord-africain n'est-il à l'abri des secousses les plus violentes. Mais je crois possible de diminuer les risques encourus, en n'implantant pas n'importe où les centres d'habitation. La Géologie peut et doit fournir des indications « prospectives ».

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) F. DUFFAUD, J.-P. ROTHÉ, J. DEBRACH, P. ERIMESCO, G. CHOUBERT et A. FAURE-MURET, *Notes et mém. du Service géol. du Maroc*, n° 154, Rabat, 1962.

(2) G. DUBOURDIEU, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2799.

(3) G. DUBOURDIEU, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 884.

(Laboratoire de Géologie du Collège de France.)

GÉOLOGIE. — *Structure tectonique du massif de l'Armetta (Alpes Ligures).* Note (*) de M. **Maurice-Jacques Graindor**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le massif de l'Armetta est constitué par un ensemble d'écailles dont la disposition géométrique est fonction de leur domaine originel : leur position spatiale est d'autant plus élevée qu'elles proviennent d'un domaine plus interne de la chaîne alpine. Les unités hétéropiques et dilacérées constituant le massif forment deux groupes principaux : l'un est le *Monte Armetta* proprement dit, l'autre comprend les versants oriental et méridional du massif de l'Armetta. Puissamment laminées mais peu étendues, ces écailles reposent empilées sur la terminaison orientale de la Zone briançonnaise; celle-ci se relève à l'Est pour apparaître en fenêtre sous le second groupe d'écailles.

Le massif de l'Armetta. — Dans les Alpes Ligures, entre 4° 26′ et 4° 35′, à l'Est du méridien de Rome, et entre 44° 06′ et 44° 09′ de latitude Nord, se trouve le massif de l'Armetta. Bien qu'il soit de faible superficie, il n'excède guère une cinquantaine de kilomètres carrés, ce massif est composé d'un nombre important d'écailles tectoniques dont il m'a été donné de souligner ici, dans de précédentes analyses stratigraphiques [(1), (2)], l'hétéropisme extrême. Il est possible, toutefois, d'envisager maintenant une interprétation tectonique : en effet, ayant complété mes observations de terrain et établi une série de nombreuses coupes en coulisse, j'ai pu constater que les écailles de l'Armetta se répartissent en deux groupes principaux dont l'un forme le versant septentrional et l'autre les versants méridional et oriental. Quant au versant occidental, il ne comprend qu'un épais complexe schisteux et écrasé.

Les écailles du versant nord. — Rappelons sommairement les données stratigraphiques de ce versant : sur une série à faciès briançonnais, constituant la base même du massif de l'Armetta, se superposent une série schisteuse écrasée, plus épaisse à l'Ouest, où elle forme à elle seule le versant occidental du massif, qu'à l'Est, incluant, localement des lames de Nummulitique, parfois de Sénonien présumé (en l'absence de fossiles), puis la succession des écailles du versant nord de l'Armetta. Cinq de ces écailles ont été décrites (1), latéralement elles s'effilent et disparaissent, tant à l'Ouest qu'à l'Est; dans cette dernière direction se produit un relèvement axial, accompagné de failles dont la direction est voisine de Nord-Sud, leur rejet vertical oscille entre 10 et 30 m. Ce groupe comprend, en outre, deux autres écailles l'une au-dessus, l'autre au-dessous des cinq précédentes écailles.

En effet, au sommet du complexe schisteux écrasé, existe une écaille très réduite que je n'avais pas mentionnée initialement (1) et que j'ai observée depuis à *Fasce* : elle ne comporte que des calcaires roses du Malm

(faciès de Guillestre). Par ailleurs, tandis que les six écailles inférieures offrent entre elles une certaine analogie quant au domaine dont elles proviennent, l'écaille supérieure qui fut décrite comme la huitième écaille orientale du massif ([2]), évoque une origine déjà plus lointaine. Je dois, en outre, préciser que sa puissance est moindre que je ne l'ai indiqué, les pélites attribuées à tort à cette unité appartenant à la dernière écaille sous-jacente.

A leur base et vers l'Ouest, les écailles ont un léger pendage vers le Sud, mais vers l'Est se produit une inversion dans le pendage qui devient nord et même fortement incliné. Peut-être était-ce là l'origine de l'interprétation d'un pli couché selon certains auteurs anciens ([1]); mais il n'y a nulle part trace d'une charnière de pli, l'inversion du pendage est due à un mouvement d'ondulation des couches franchissant la butée que constitue la série basale relevée, comme je le préciserai.

Les écailles des versants est et sud. — Avec la huitième écaille orientale de l'Armetta ([2]), considérée ici comme appartenant au groupe des écailles du versant nord, commence un domaine plus complexe par le degré de dilacération et d'hétéropisme. Sur un cisaillement oblique à pendage sud, coupant l'ensemble des unités du groupe nord, sont plaquées, superposées les unes aux autres, des lames de flysch nummulitique, toutes isopiques, et cinq unités hétéropiques; dans l'ordre de leur superposition, ce sont de bas en haut : une écaille puissamment laminée où subsistent des couches rouges hypothétiquement sénoniennes, puis les séries de *Carpenea*, de *Manara* (laquelle se retrouve dans la falaise du soubassement du *Monte Pesauto*), du tunnel de la *Rocca Rossa* et, enfin, des *CasePorcile.* Deux de ces unités, antérieurement décrites, n'ont pas été mentionnées : celle de *Colle San Bartolomeo* qui ne doit pas être séparée, du point de vue tectonique, de l'unité des *Case Porcile* et l'unité de *Bandita* dont on ne saurait affirmer qu'elle appartienne à l'une des écaillee du versant nord de l'Armetta. Ces cinq unités apparaissent en fenêtre au sein des lames de Nummulitique qui disparaissent à l'Ouest dans le complexe schisteux écrasé. Au-dessus de tout cet ensemble prend encore place une unité à radiolarites, inédite, bien identifiable au Sud du village d'Alto, sur la rive droite du *Rio Pennavairo* cette dernière unité semble bien être originaire d'un domaine encore plus interne de la chaîne que les précédentes.

Les cinq unités tectoniques, hétéropiques, du versant méridional du massif, les lames de flysch nummulitique et l'unité à radiolarites disparaissent, totalement laminées, à l'Est, sous un complexe tout à fait étranger au massif de l'Armetta, celui du *Monte Galero.*

La fenêtre du Rio Croso. — Toutes les unités du versant sud du massif de l'Armetta s'amincissent tant à l'Est qu'au Nord. A l'Est, nous avons vu qu'elles disparaissent sous le Galero, au Nord elles se confondent au sein d'une masse schisteuse écrasée. Là, prenant en quelque sorte le relais des écailles qui forment le revêtement du versant mériodional, apparaissent

de nouvelles unités, mais déjà ce n'est plus le domaine de l'Armetta. A la base de ce groupe se trouve le *Monte Dubasso*, constitué par un conglomérat werfénien. Au-dessus prennent place les écailles de *Rocca della Spina* et de *Rocca Battaglina*. Un laminage puissant de part et d'autre de la crête de Costa Sella affecte ce groupe d'écailles orientales et la crête constitue la limite entre ces écailles et le massif de l'Armetta proprement dit. Corrélativement à ce laminage et à la remontée axiale de l'unité basale, c'est là qu'apparaît en fenêtre, dans la vallée profondément encaissée (400 m de dénivellation) du *Rio Croso*, une unité offrant de telles analogies avec l'unité basale à faciès briançonnais qu'il était légitime de penser que c'était bien elle qui apparaissait ainsi en fenêtre. Non seulement la succession des couches identiques est la même, en position normale, comportant un Permien épimétamorphique, un Trias débutant par du Werfénien conglomératique et une série calcaire assez puissante se terminant au toit par un horizon calcaire à faciès de Guillestre, mais encore la construction des coupes impose cette conclusion. L'analyse géométrique oblige toutefois à préciser que la série briançonnaise de la fenêtre de *Rio Croso* est légèrement décrochée par rapport à l'axe de l'unité basale de la vallée du Tanaro, mais ceci paraît parfaitement conforme à l'existence des nombreux accidents verticaux déjà signalés, conjointement aux poussées tangentielles, bien évidentes, du Nord vers le Sud.

Conclusion. — Malgré la complexité de la structure et l'hétéropisme des unités si nombreuses, dans un volume aussi réduit, si dilacérées, on peut tenter de proposer une interprétation tectonique assez simple dans ses grandes lignes. Selon les conclusions proposées, il y aurait deux épisodes dans la formation des écailles. Au premier aurait eu lieu la mise en place des écailles du versant septentrional par suite d'un étirement, puis d'un arrachement des écailles qui se sont imbriquées, et ce en liaison avec l'entraînement par dessus d'une importante masse charriée. Le second épisode prolongerait immédiatement le premier : les masses supérieures charriées dont les écailles du versant méridional sont des témoins rémanents, ayant raboté obliquement l'empilement des écailles sous-jacentes. Deux remarques s'inscrivent dans les mêmes perspectives quant à l'ordre de succession des écailles et au franchissement « en dos d'âne » de la série basale, parautochtone, par ces écailles. Passant les unes par dessus les autres il est logique que ce soient les unités les plus éloignées qui se trouvent géométriquement les plus élevées, tandis que les unités inférieures d'origine plus proche sont bloquées par le relèvement de la série briançonnaise sous-jacente exerçant le rôle d'une butée.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) M.-J. GRAINDOR, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2134.

(2) M.-J. GRAINDOR, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4394.

(Laboratoire de Géologie du Collège de France.)

GÉOPHYSIQUE. — *Le sondage magnétotellurique à Garchy.*

Note de M. **Hugo Fournier**, présentée par M. Jean Coulomb.

Le sondage magnétotellurique géologique, pratiqué à la Station Géophysique du Nivernais, à Garchy, donne la valeur de 1,2 km environ comme cote moyenne du socle apparent. Il présente les caractéristiques d'un sondage à trois terrains. Le sondage électrique n'est pas en désaccord avec cette cote du socle et avec la succession qualitative des trois terrains.

J'ai entrepris, il y a quelques années, une étude expérimentale sur les conditions de mise en œuvre de la théorie magnétotellurique de Louis Cagniard [1].

Cette étude s'est déroulée en majeure partie à la Station Géophysique du Nivernais du C. N. R. S. (Centre d'Études géophysiques de Garchy).

Dans deux Notes précédentes [2], l'essentiel de l'appareillage utilisé a été décrit. Il a été perfectionné depuis, et, en particulier, rendu plus mobile par l'installation sur un camion laboratoire. Sa sensibilité a été accrue et l'intervalle des périodes utilisées porté de 1/40e de seconde à 50 s.

L'objet de la présente Note est de donner une vue d'ensemble des résultats obtenus en insistant sur la parfaite application de la théorie au cas des couches sédimentaires.

Rappelons la formule de Cagniard sous la forme pratique suivante permettant de tenir compte des étalonnages :

$$\rho_T = 0,2\,T \left(\frac{e_T}{h_T}\right)^2 \left(\frac{A}{B}\right)^2 \left(\frac{f_1(T)}{f_2(T)}\right)^2,$$

dans laquelle :

ρ_T est la résistivité apparente magnétotellurique, en ohm-mètres, pour la période étudiée T en secondes;

e_T représente l'amplitude d'une oscillation tellurique de période T, lue en millimètres, sur l'enregistrement obtenu;

A est un coefficient constant qui dépend des caractéristiques de l'appareillage tellurique et non de la période, ce coefficient s'exprime en millivolts par kilomètre;

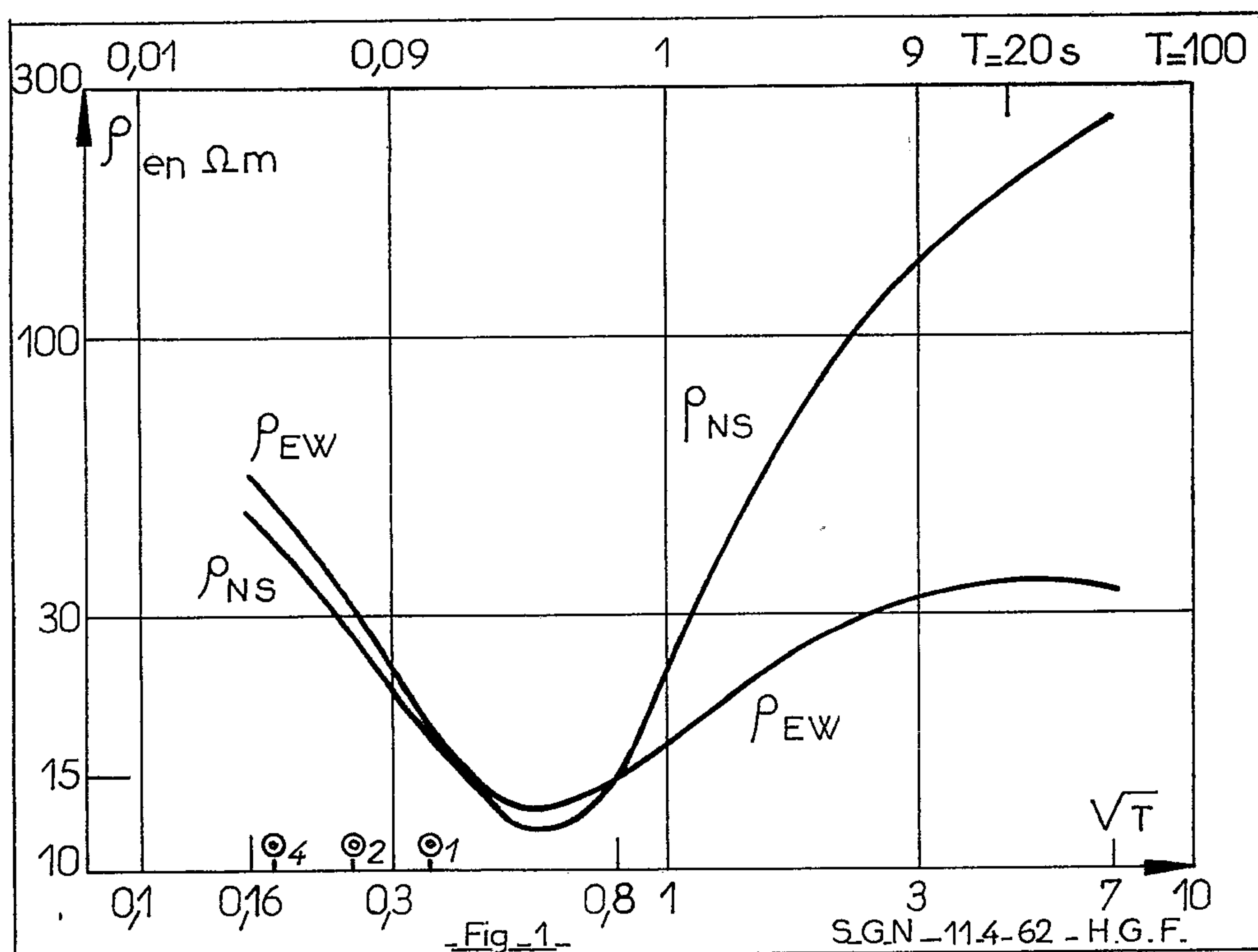
f_1 (T) est une fonction de la période qui dépend des caractéristiques de l'appareillage tellurique (bande passante). C'est un paramètre sans dimension;

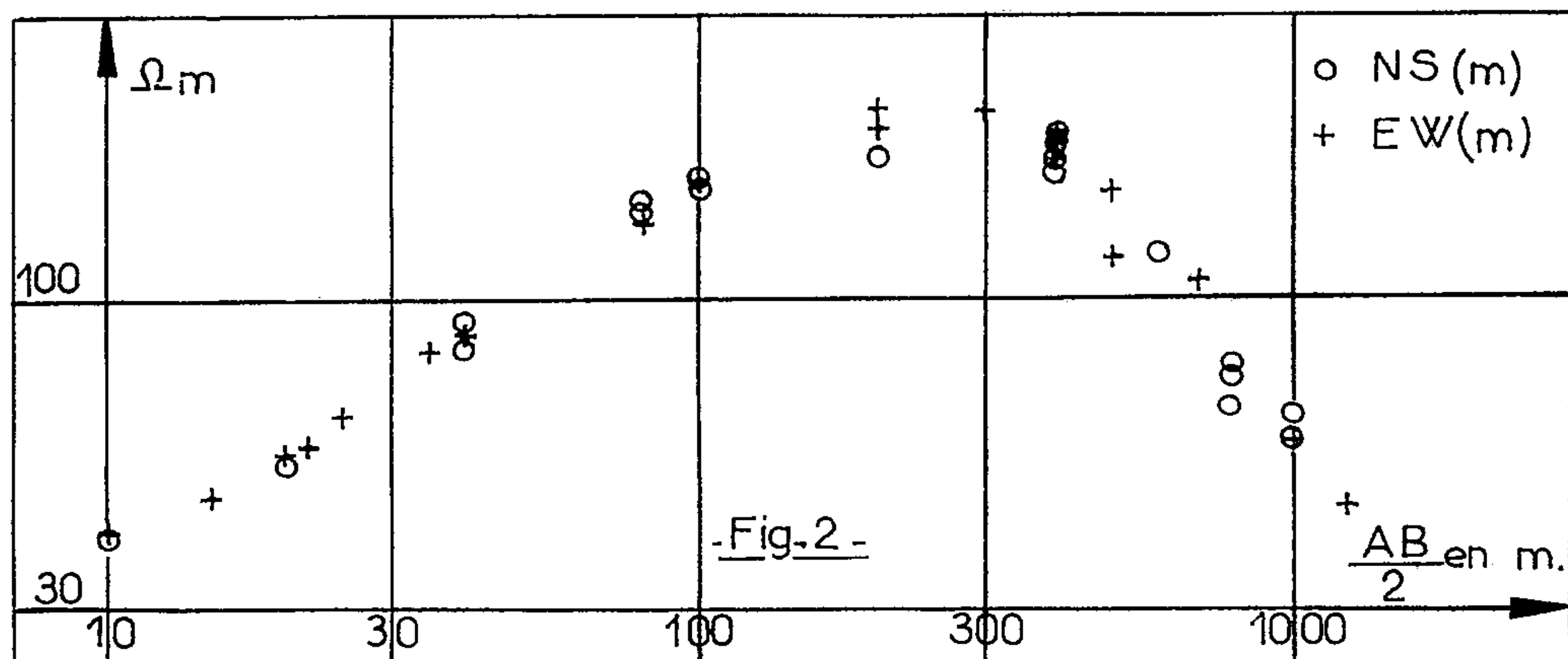
h_T, B et f_2 (T) représentent les éléments homologues pour le champ magnétique : h_T s'exprime en millimètres, B en γ et f_2 (T) est un paramètre sans dimension.

Tous ces éléments sont obtenus par des opérations d'étalonnage que nous ne détaillerons pas. La formule s'écrit :

$$\rho_T = \varepsilon(T)\left(\frac{e_T}{h_T}\right)^2$$

avec ε(T) tel qu'indiqué ci-dessus.



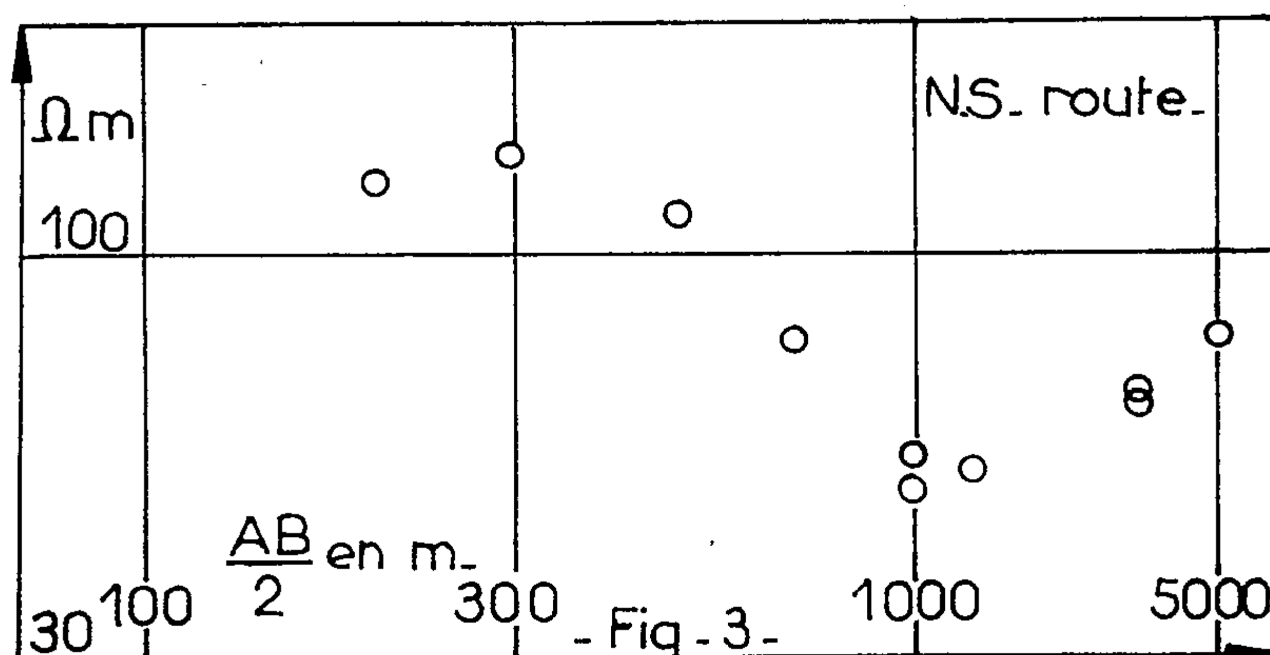


Pour avoir les valeurs de ρ en ohm-mètres, il suffit alors de multiplier les valeurs de $(e_T/h_T)^2$ par les valeurs correspondantes de ε (T). Ensuite, la courbe sera définie comme la meilleure valeur moyenne du ruban des points obtenus.

La figure 1 donne les courbes de sondage selon les directions cardinales magnétiques du lieu, dans l'intervalle des périodes 1/40e de seconde à 50 s (notons que par convention la direction de la ligne tellurique figure la direction du sondage).

De 20 à 80 s, les valeurs de h_{NS} et h_{EW} ont été également déterminées par l'emploi de barres-fluxmètres Selzer. Dans l'intervalle commun, 20 à 50 s, la vérification est satisfaisante.

La figure 2 donne, par contre, les courbes de sondage électrique classique, pour le même site et les mêmes directions, par la méthode Schlumberger avec MN $\leqq$ AB/10 (A, B étant les électrodes d'injection; M, N les électrodes de prise). Les deux sondages électriques croisés donnent des courbes pratiquement confondues jusque AB/2 = 1 km.



- Fig. 3 -

La figure 3, se rapporte à un sondage électrique situé en un point décalé de 175 m environ vers le Sud-Est, et suivant un profil plus long (5 km) réalisé le long de la route approximativement Nord-Sud.

Ces sondages électriques semblent indiquer un socle apparent à une profondeur d'environ 1,0 à 1,2 km.

Quant aux sondages magnétotelluriques décrits plus haut, les deux courbes sont voisines jusqu'à la période de 0,64 s, ce qui indique, par application de l'abaque de Cagniard, une cote de socle apparent d'environ 1,2 km ([1]). Cette valeur est donc en accord avec celle qui est donnée par les sondages électriques de la figure 2.

La quasi-coïncidence des deux courbes magnétotelluriques Nord-Sud et Est-Ouest est remarquable et indique les mêmes résistivités apparentes dans les deux directions aux mêmes profondeurs, ce qui montre l'homogénéité du sédimentaire et le bien-fondé des mesures magnétotelluriques pour l'étude des couches correspondantes.

Ce n'est qu'au-delà de la période de 0,64 s, c'est-à-dire au-delà d'environ 1 200 m de profondeur que les deux courbes magnétotelluriques commencent à diverger. On y retrouve l'influence de l'hétérogénéité

probable des couches géologiques situées au-dessous du sédimentaire, mettant en jeu, par exemple, des effets latéraux tels que l'effet dit de « bord de mer » (qui se manifeste à Garchy, en magnétisme, par des variations de la composante verticale très analogues à celles de la déclinaison, notamment pour les pulsations des types *pc* et *pt*, comme cela a été signalé par E. Selzer dès 1957).

Une explication pourrait être l'influence locale de la structure hercynienne ou varisque affectant le socle : les failles et intrusions granitiques correspondantes devraient avoir une orientation générale sensiblement Nord-Sud.

(1) L. Cagniard, *Ann. Géophys.*, 9, 1953, p. 95.
(2) H. Fournier, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 671 et 962.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur les liaisons entre les courants-jets et les centres dépressionnaires.* Note de MM. **Roger Dargent**, **Jean Lacaze** et **Claude Marty**, présentée par M. Charles Maurain.

Nous avons essentiellement travaillé à l'aide des cartes du *Bulletin quotidien d'Études de la Météorologie Nationale*; l'utilisation des fac-similés des cartes d'altitude autres que celle de 500 mb, fournis par la station de Toulouse-Blagnac, ne modifie pas les conclusions obtenues.

Nous avons essayé de voir s'il était exact qu'un centre dépressionnaire était toujours issu d'une ondulation du courant-jet, ou s'il existait des cas aberrants, ou tout au moins des cas particuliers dans cette formation. L'étude porte sur l'Atlantique Nord et les régions avoisinantes, et concerne 148 centres dépressionnaires (1er mars 1961 au 28 février 1962).

106 d'entre eux sont directement liés à une ondulation du courant-jet. Mais plusieurs cas se présentent dans leur évolution, dont voici les plus nets :

1° le cyclone est épais et d'axe pratiquement vertical (tunnel de basse pression, T. B. P.); il intéresse le sol et est accompagné d'une poussée froide d'altitude qui suit le talweg; il demeure au fond d'une ondulation du courant-jet (concavité vers le Nord); son front froid est « caractérisé au sol » (1) seulement quelques heures avant l'extension en altitude du cyclone et au moment du creusement maximal au sol;

2° le cyclone est précédé par l'apparition d'une goutte froide au fond du talweg; en se détachant vers le Sud du courant-jet, cette goutte détermine la formation d'un cyclone épais du type précédent (T. B. P.) intéressant le sol et complètement indépendant du courant-jet. Il y a une localisation géographique du phénomène : au large du Maroc et de l'Espagne

3° si l'ondulation s'évase d'une manière considérable (ouverture de l'ordre de 150°), le T. B. P. peut demeurer sur place sans évolution plusieurs jours d'affilée; localisation : Est de l'Islande;

4° le cyclone est seulement un tourbillon d'altitude sans effet au sol. Il peut naître, sans déformation ni déplacement du talweg, dans une concavité du courant-jet regardant vers le Sud-Est; localisation : îles Britanniques. Il peut aussi être simplement une atténuation du cas 2° ci-dessus. Il peut enfin être le résidu en altitude d'un T. B. P. comblé au sol (très fréquent sur l'Est du Canada).

Il existe (39 cas sur 148) des cyclones se limitant à des tourbillons très plats touchant le sol, sans développement en altitude; ils ne constituent pas le dernier stade de l'évolution de T. B. P. et ne sont pas directement

liés à des ondulations du courant-jet, mais (pour 27 d'entre eux) celui-ci peut provoquer une alimentation froide atteignant le centre dépressionnaire sans que le front froid soit forcément « caractérisé au sol » (6 cas sur 27). Dans les 12 autres cas, il n'y a pas de poussée froide d'altitude; certains sont peut-être liés au Gulf-Stream.

(1) *La Météorologie*, 4, 1960, p. 58.

(*Faculté des Sciences de Toulouse, Laboratoire S. P. C. N.*)

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Sur des grands abaissements de température obtenus par rayonnement du corps noir sur l'espace.* Note (*) de M. **Félix Trombe**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Nous décrirons ici une première série d'expériences effectuées à Montlouis (Pyrénées-Orientales) avec la collaboration d'Albert et Madeleine Lê Phat-Vinh et une importante contribution du personnel du laboratoire de l'Énergie Solaire de Montlouis.

Boutaric [1] et divers auteurs ont montré que le rayonnement r du corps noir dissipé sur l'espace par ciel clair peut représenter, comme l'a retrouvé récemment H. Gondet à Beni-Abbès [2], environ 1/3 de l'énergie totale W qu'il émet à la température ambiante. Par cette émission d'énergie,

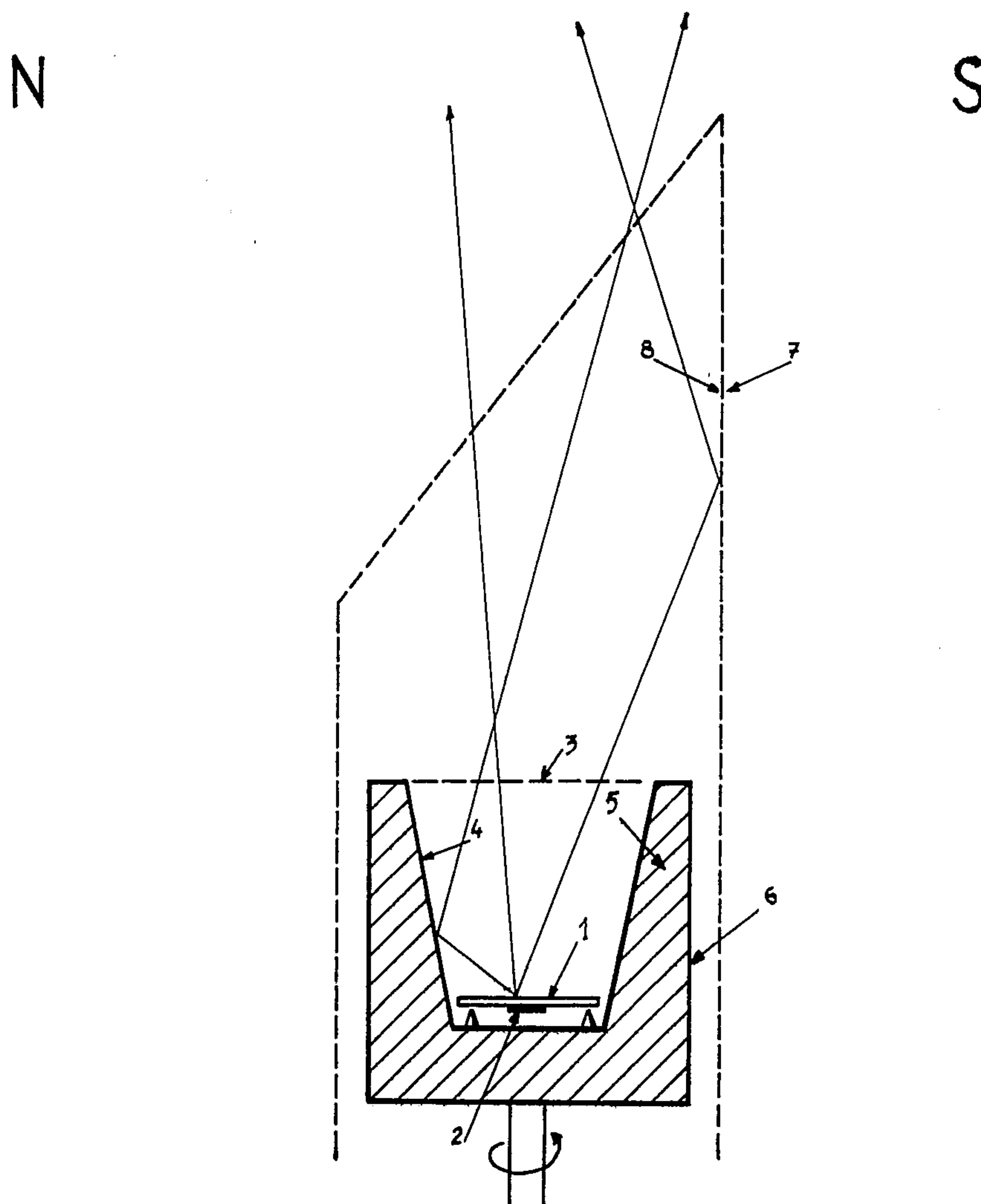


Fig. 1.

le corps noir isolé thermiquement du sol, se refroidit, mais ses chutes de température, tributaires des échanges avec l'air et parfois des condensations, sont faibles (2 à 6° et très rarement 9° C). Or, comme l'a montré Boutaric ([3]), le corps noir totalement isolé du sol et rayonnant librement devrait se rapprocher de la température « efficace » de l'espace, T' correspondant à l'énergie W' émise par celui-ci. On trouverait ainsi des $\Delta t = T - T'$ (T, température de l'air ambiant) variant de 17 à plus de 30°C.

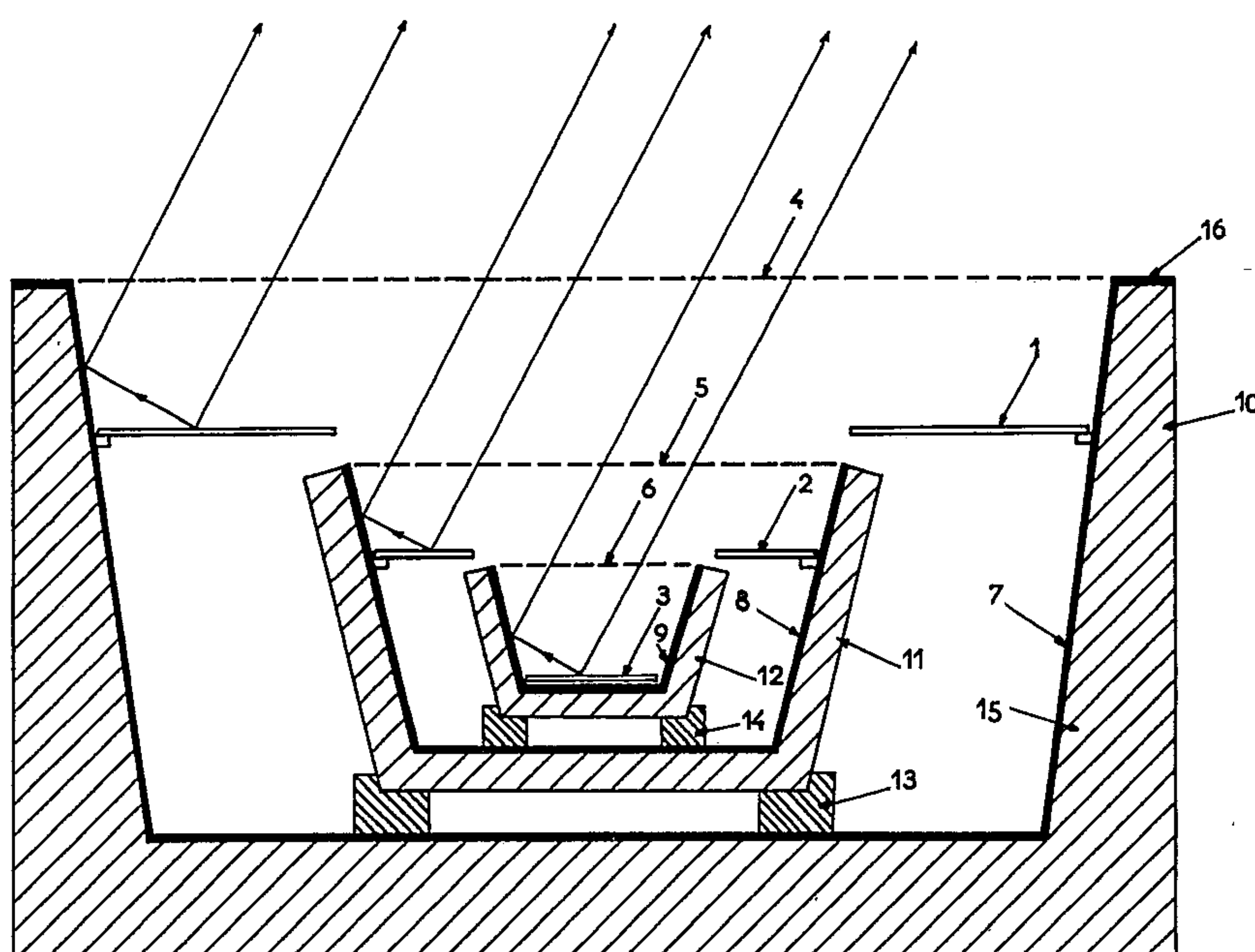


Fig. 2.

Le principe de nos expériences consiste à isoler thermiquement du sol, de l'air et du rayonnement solaire le corps noir tout en lui conservant l'angle solide de rayonnement qu'il aurait à l'air libre. Pour éliminer, en période diurne, les effet opposés du rayonnement solaire diffusé par le ciel, les radiateurs sont du type sélectif (réflecteur entre 0,3 μ et 3 à 4 μ et corps noir au-delà) [aluminium oxydé, peintures chargées d'oxyde de titane (rutile)].

Dans le premier appareil utilisé (*fig.* 1), le corps noir 1, dont la température est mesurée en 2, est entouré d'une paroi d'aluminium (4) réflectrice de l'infrarouge et calorifugée extérieurement (5). La paroi extérieure est revêtue en 6 de peinture sélective de même qu'un écran 7, développé au Sud, à l'Est et à l'Ouest. Cet écran est intérieurement (8) réflecteur de l'infrarouge. En 3, se trouve disposé un film mince de matière plastique séparant la cavité « corps noir » de l'air extérieur. Ce film doit présenter

une transparence suffisante entre 8 et 9,4 μ et 10 et 13,5 μ où se trouve la principale « fenêtre » de l'atmosphère.

Dans des essais préliminaires (juin 1962), nous avons obtenu les températures suivantes des corps noirs (C. N.) :

Air ambiant : + 10°C; C. N. libre : + 5°C; C. N. + « Mylar » 6 μ : — 1°C; C. N. + « Rilsan » 30 μ : — 3°C; C. N. + polyéthylène (100 μ : — 5°C; 50 μ : — 6°C).

Le polyéthylène, comme l'indiquait son spectre de transmission infrarouge, est indiscutablement le meilleur.

Après ces résultats, un autre appareil (*fig.* 2) à trois étages radiateurs 1, 2, 3 et à trois écrans de polyéthylène 30 μ (4, 5, 6) a été construit et expérimenté en même temps que l'appareil de la figure 1. Ce deuxième dispositif était destiné à atténuer, pour le radiateur central 3, les fuites thermiques.

Dans le tableau ci-joint, sont résumés les résultats obtenus en période froide et sèche (2 à 4 décembre 1962).

Date (1962).	Heure.	t(°C) ambiante.	Humidité relative.	r (W/m²).	t(°C) calculée.	t(°C) CN_3 (*fig.* 1).	t(°C) CN (*fig.* 2).	Δt(°C) calculé.	Δt(°C) CN_2.
2 déc.	5ʰ	−1,5	-	-	-	−23,5	−27,6	-	−26,1
	5 30	-	36,5	107,2	−29,2	-	-	−27,5	-
	6	−1,8	-	-	-	−23,5	−27,9	-	−26,1
	15	+3,5	41	103	−20,8	−16	−17	−24,3	−20,5
	23	−4	50	-	-	−23	−27	-	−23
	23 45	-	46	78,5	−24,5	-	-	−20	-
	24	−5	-	-	-	−23,7	−28	-	−23
3 déc.	7	−6	-	-	-	−27	−32,5	-	−26,5
	7 15	-	36	81,5	−27,5	-	-	−21,5	-
	8	−6,5	-	-	-	−27,2	−33	-	−26,5
	8 30	−5	35	90,6	−29	-	-	−23,5	-
	9	−3	-	-	-	−26	−32	-	−29
	15	+9	-	-	-	−17	−17	-	−26
	15 30	+8	<10	135,4	−23,7	-	-	−31,7	-
	16	+7	-	-	-	−17	−17	-	−24
	23	−6	-	85,4	−28,3	−24	−28,2	−22,3	−22,2
4 déc.	5	−6,2	-	-	-	−25	−29	-	−22,8
	5 30	-	35	82,6	−28	-	-	−21,7	-
	6	−6,5	-	-	-	−25,5	−29,5	-	−23

Conclusions. — Avec le dispositif (*fig.* 1), facilement extrapolable en grand, il est certain qu'on peut réaliser aisément, en zone aride à ciel clair, un Δt de l'ordre de — 15 à — 20°C, exploitable pour la climatisation des habitations, la réalisation de chambres froides à réserve thermique ou, éventuellement, l'entretien de la source froide d'un cycle thermique.

Avec le dispositif (*fig.* 2), *les températures de l'étage* 3, *vérifiées dans diverses expériences, sont souvent plus basses que les températures calculées.*

Un tel résultat, d'autant plus étonnant que les fuites thermiques des appareils ne sont pas nulles, s'expliquerait par un double rôle du polyéthylène :

1° celui de paroi limitant les échanges avec l'air, cet effet étant favorisé par plusieurs parois et l'accumulation de l'air froid vers le bas de chacune d'elles ;

2° celui d'écran sélectif provoquant un « effet de serre négatif (ou inversé partiel » grâce aux bandes d'absorption qu'il présente de part et d'autre de la « fenêtre » principale de l'atmosphère (8, 13,5 μ); cet effet, dans un domaine où le rayonnement du corps noir reste important même à — 50°C, est accru par la superposition de plusieurs parois.

Les perspectives précédentes posent le problème de la température que peut acquérir un corps terrestre rayonnant dans les domaines de transparence de l'atmosphère et *ne recevant pas* (*effet de serre négatif*) *ou ne retenant pas* (*réflexion et transmission*) les énergies relatives à d'autres domaines de longueurs d'onde.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) BOUTARIC, *Thèse*, Paris, 1918.

(2) H. GONDET, *Conférence sur les sources nouvelles d'énergie*, Nations Unies, Rome, 1961.

(3) BOUTARIC, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1303.

RADIOACTIVITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Sur la radioactivité artificielle de l'air et des précipitations.* Note (*) de M. **Hubert Garrigue**, transmise par M. Auguste Rousset.

On obtient une série de mesures aériennes pour le cours d'une année, ainsi qu'une estimation de la valeur d'équivalence entre les prélèvements en vol et les prélèvements sur les précipitations.

Pour les prélèvements en vol, on a amélioré le procédé précédemment décrit ([1]). L'aéronef porte sur un support extérieur deux grillages plans circulaires perpendiculaires à la direction du vent relatif, leur diamètre a été porté à 16 cm. Ces grillages sont enduits d'adhésif avant le vol. Des essais nombreux ont fait adopter comme adhésif, une solution à 10 % d'huile minérale pure de haute viscosité dans le produit commercial « white spirit ». Après le vol, on fait un lavage triple des grillages, en vaisselle d'acier inoxydable, également au moyen de « white spirit ». On évapore le produit du lavage à chaud et les résidus sont concentrés dans une coupelle de laiton de 4 cm de diamètre, puis grillés vers 500°C. Les mesures se font ensuite de façon classique.

Tableau I.

Activité β de grillage exposé en vol, en curies par centimètre carré pour 1 h *de vol.*

Date.	Altitude (m).	Activité.	Période (après 5 jours).
5 nov. 1961	0 à 2 000	$2,5.10^{-11}$	–
13 » »	0 à 2 500	6,5 »	–
19 janv. »	0 à 1 500	0,7 »	–
18 févr. »	»	2,0 »	–
25 » »	»	3,0 »	6 mois
2 avril »	»	0,9 »	Sup. à 1 mois
8 » »	0 à 1 000	0,7 »	–
25 » »	»	0,9 »	–
13 mai »	0 à 1 500	0,7 »	Sup. à 1 mois
25 » »	»	0,3 »	–
11 juin »	»	1,3 »	–
29 » »	0 à 1 800	0,8 »	–
7 juill. »	0 à 2 000	0,6 »	–
30 » »	»	0,9 »	Sup. à 1 mois
11 août »	»	0,4 »	» »
30 » »	»	1,1 »	» »
8 sept. »	»	2,3 »	1 mois
15 » »	»	1,9 »	–
5 oct. »	»	2,3 »	10 jours
19 » »	»	1,3 »	Sup. à 1 mois
2 nov. »	0 à 2 500	0,6 »	15 jours
17 » »	0 à 4 000	3,7 »	Sup. à 1 mois
30 » »	0 à 500	7,3 »	» »

On obtient ainsi, pour l'activité de la coupelle, une valeur qui est 14 fois plus élevée que celle obtenue par la mesure directe d'un grillage, pour une surface de 10 cm^2, correspondant aux caractéristiques des compteurs de mesure.

Les résultats exprimés dans le tableau I pour 1 h de vol sont rapportés à 1 cm^2 de grillage. Ils représentent donc la 140e partie des valeurs indiquées par les compteurs de mesure, pour l'activité des coupelles ([2]).

Parallèlement, on a étudié l'activité des résidus de précipitations au sol, aux altitudes absolues de 1450 m (Observatoire du sommet du Puy de Dôme), 800 et 400 m (dans le voisinage). Les précipitations sont recueillies de façon classique, ou bien on recueille la tête de précipitation sur un toit préalablement sec (tableau II).

TABLEAU II.

Activité β des précipitations en curies par litre.

Date.	Prélèvement.	Altitude absolue (m).	Activité.	Période.
27 mars 1962	1,7 kg givre	1450	$4,0.10^{-10}$	8 jours
4 avril »	2,0 » »	»	32,5 »	10 »
5 » »	2,0 » neige	»	8,5 »	Sup. à 2 mois
30 » »	1,0 » givre	»	310,0 »	2,5 jours; 15 jours
11 mai »	0,75 » pluie	»	28,0 »	10 jours
19 » »	0,250 kg 1re pluie sur toit	800	136,0 »	1 an
31 » »	0,150 kg 1re pluie sur toit	400	633,0 »	Sup. à 1 mois
1er juin »	2,5 kg neige	1450	11,0 »	» »
	1,0 » »	800	34,0 »	» »
14 » »	0,500 kg 1re pluie sur toit	1450	270,0 »	» »
4 juill. »	0,100 kg 1re pluie sur toit	400	430,0 »	» »
8 août »	1,0 kg pluie	1450	15,0 »	» »
7 sept. »	1,0 » »	»	20,0 »	» »
15 » »	0,150 kg 1re pluie sur toit	400	85,0 »	3 mois
30 oct. »	2,0 kg givre	1450	92,5 »	2 »
12 nov. »	0,750 » neige	»	5,0 »	2 »
14 » »	1,0 » givre	»	100,0 »	1 »
27 » »	1,0 » »	»	35,0 »	1 »

Conclusions. — Le prélèvement en vol à basse altitude sur grillage est d'un bon rendement, pour les vitesses de l'ordre de 100 km/h. D'après les dernières mesures en vol et sur les précipitations, on voit que les grillages de 400 cm^2 de surface frontale ramassent en 1 h de vol des quantités de particules d'impuretés du même ordre de grandeur que 1 l de précipitation atmosphérique dans les mêmes conditions.

Les résultats obtenus en vol intéressent un espace de l'ordre de 100 km de large sur quelques milliers de mètres de hauteur : ils montrent des variations beaucoup moins accusées que dans le cas des prélèvements faits au sol par d'autres auteurs.

Enfin, les résidus des têtes de précipitation recueillies sur un toit préalablement sec donnent un moyen simple pour estimer les limites inférieures mesurables de la radioactivité artificielle de l'air et des précipitations.

(*) Séance du 2 janvier 1963.
(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2412.
(2) Exception faite pour les résultats du 5 novembre 1961 au 25 février 1962, obtenus par un des premiers procédés. Les valeurs déjà publiées pour cette période (1) ont été surestimées de 1,3. Par exemple, le 5 novembre 1961, $3{,}2.10^{-11}$, au lieu de $2{,}5.10^{-11}$.

(*Observatoire du Puy de Dôme, Orcines, Puy de Dôme.*)

IONOSPHÈRE. — *Évolution saisonnière de la variation diurne de la phase des ondes myriamétriques sur le trajet Panama-Bagneux.* Note de MM. **Bernard Decaux**, **André Francès** et **André Gabry**, présentée par M. André Danjon.

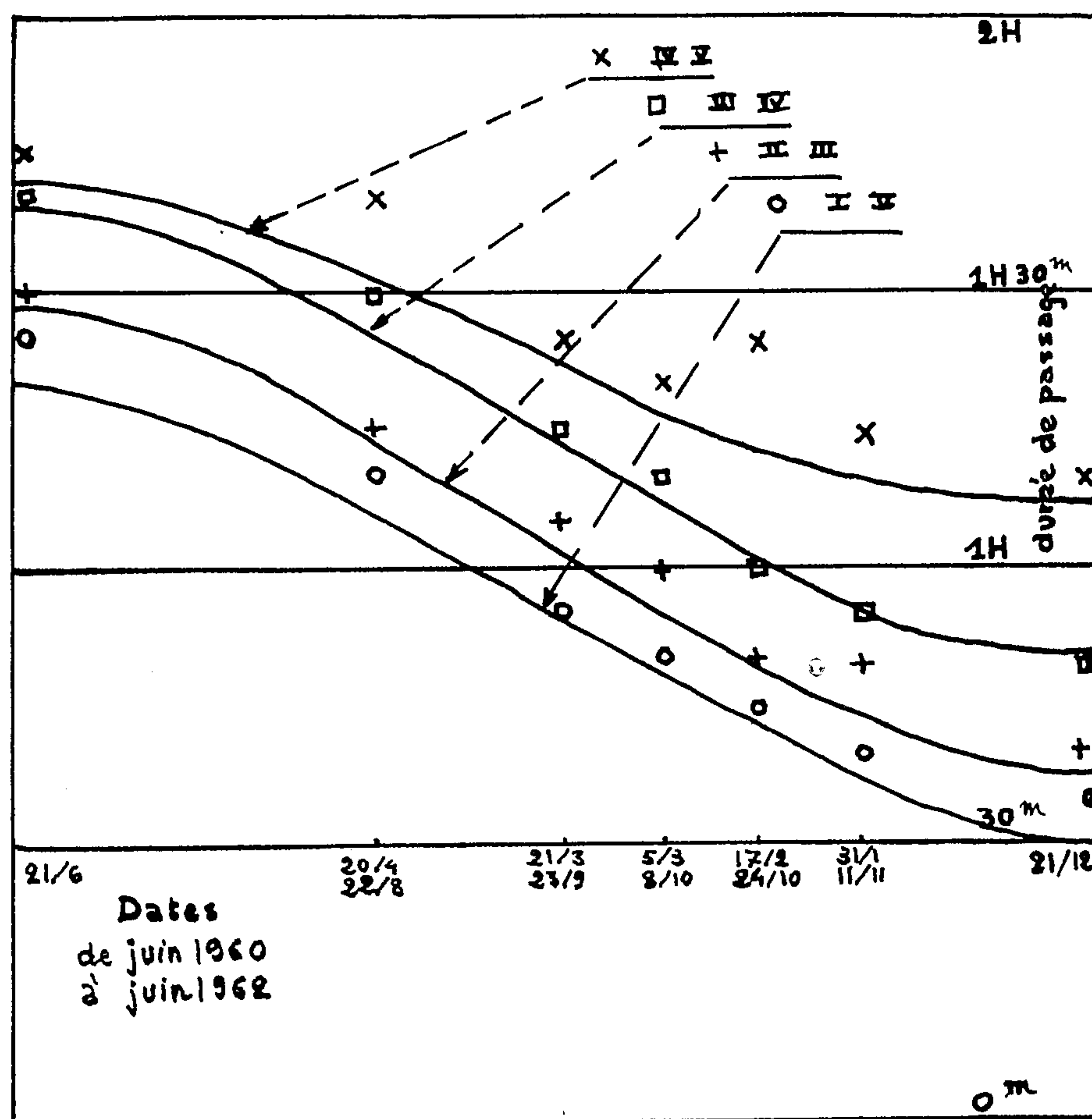
L'étude détaillée de l'amplitude de la variation diurne de la phase des ondes reçues de Panama NBA a permis de suivre son évolution au cours de deux cycles saisonniers complets. Elle montre qu'un calcul simple peut, avec une approximation suffisante, rendre compte de cette évolution et la prévoir.

Dans une Note précédente [1], nous avons présenté les résultats de mesures effectuées au moyen de l'enregistrement continu de la phase des ondes reçues de Panama NBA sur 18 kHz et une vue d'ensemble sur l'influence des saisons dans leur propagation. Nous avions admis l'hypothèse simplificatrice selon laquelle la propagation de ces ondes comporterait cinq bonds avec réflexions successives sur la région D de l'ionosphère et sur le sol. Les résultats observés pour les équinoxes montraient une concordance satisfaisante avec le calcul basé sur cette hypothèse.

Les enregistrements continus poursuivis depuis juillet 1960 permettent maintenant d'étudier l'évolution des phénomènes au cours de deux cycles annuels complets. Rappelons que la phase reçue varie rapidement lorsque le Soleil se lève en l'un des points de réflexion sur la région D et reste sensiblement constante pendant que le terminateur passe d'un de ces points au suivant. La variation est plus progressive au coucher du Soleil. Nous avions numéroté les points de réflexion : I, II, III, IV et V à partir de Panama. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous

Dates.		Intervalles. I-II.	II-III.	III-IV.	IV-V.
21 juin	obs.	1^h25^m	1^h30^m	1^h40^m	1^h45^m
	cal	1 20	1 28	1 39	1 42
20 avril et 22 août	obs.	1 10	1 15	1 30	1 40
	cal	1 5	1 13	1 25	1 31
21 mars et 23 sept.	obs.	55	1 5	1 15	1 25
	cal	55	1 2	1 13	1 22
5 mars et 8 oct.	obs.	50	1	1 10	1 20
	cal	48	55	1 8	1 17
17 fév. et 24 oct.	obs.	45	50	1	1 25
	cal	43	49	1 1	1 12
31 janv. et 11 nov.	obs.	40	50	55	1 15
	cal	36	44	55	1 9
21 déc.	obs.	35	40	50	1 10
	cal	30	38	51	1 7

donnant les intervalles de temps séparant les changements rapides de phase observés, en comparaison avec les temps mis par le terminateur pour passer d'un point de réflexion au suivant. Les valeurs observées sont les moyennes (arrondies à 5 m près) des valeurs déduites des courbes expérimentales pour plusieurs jours répartis autour de dates caractéristiques, correspondant à des inclinaisons successives du terminateur par rapport à l'équateur. Les valeurs calculées (en supposant les rayons



solaires tangents au sol) tiennent compte du fait qu'au fur et à mesure que le Soleil atteint les points de réflexion, non seulement la hauteur du triangle représentant chaque bond diminue, mais qu'il en est de même pour sa base; ainsi les points de réflexion glissent progressivement.

La figure ci-jointe résume les données du tableau et souligne la corrélation généralement satisfaisante entre les valeurs observées (points isolés du graphique) et les valeurs calculées (courbes du graphique). Cependant il faut remarquer une discordance appréciable pour la courbe correspondant à l'intervalle IV-V. La concordance des valeurs serait améliorée si l'on considérait l'arrivée dans l'ionosphère des rayons solaires tangents à la couche d'ozone et non au sol.

On observe en général que le changement de phase rapide au passage du terminateur en un point de réflexion est plus net pour les points I et V que pour les autres, la variation au point III étant la moins bien définie. Cela pourrait s'expliquer par une réflexion dans la région D de plus en plus étalée lorsqu'on s'éloigne des antennes d'émission et de réception, considérées comme pratiquement ponctuelles.

Les valeurs moyennes de la variation diurne de la phase (exprimées en variations de la durée de trajet) que nous avions indiquées précédemment pour chacune des époques caractéristiques de l'année, soit 70 μs au solstice d'hiver, 80 μs au solstice d'été et 75 μs aux équinoxes, se sont vérifiées depuis lors, y compris pour la période actuelle voisine du solstice d'hiver. Le trajet des ondes la nuit serait en moyenne plus long d'environ 100 km que l'arc de grand cercle Panama-Bagneux.

Un enregistrement de l'amplitude des ondes reçues a été ajouté, il y a quelques mois, à l'enregistrement de la phase. Le niveau très élevé des parasites locaux a nécessité l'emploi d'une détection synchrone. Les résultats obtenus confirment ceux qui avaient déjà été cités ([2]). L'amplitude de nuit atteint environ trois à quatre fois l'amplitude de jour. Au lever du Soleil se produisent des ondulations de l'amplitude liées à celles de la phase; l'amplitude baisse pendant le passage du Soleil d'un point de réflexion à un autre et remonte au moment du passage en un de ces points.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

([1]) B. DECAUX, A. FRANCÈS et A. GABRY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2877.

([2]) B. DECAUX, A. FRANCÈS, A. GABRY et M. REYSSAT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 481.

(Centre National d'Études des Télécommunications, Département Fréquences, Bagneux.)

MYCOLOGIE. — *Recherches sur la sexualité et la sporulation d'une Levure du genre* Zygosaccharomyces. Note (*) de M. **Jean Renaud**, présentée par M. Roger Gautheret.

Une Levure de l'espèce *Zygosaccharomyces* a été isolée d'une conserve de cornichons. L'étude de cette Levure en chambre humide a permis de décrire tous les phénomènes sexuels qui se manifestent à la fin du cycle de développement. De plus, on a démontré que, dans certains cas, l'asque se forme directement aux dépens de la cellule, sans sexualité.

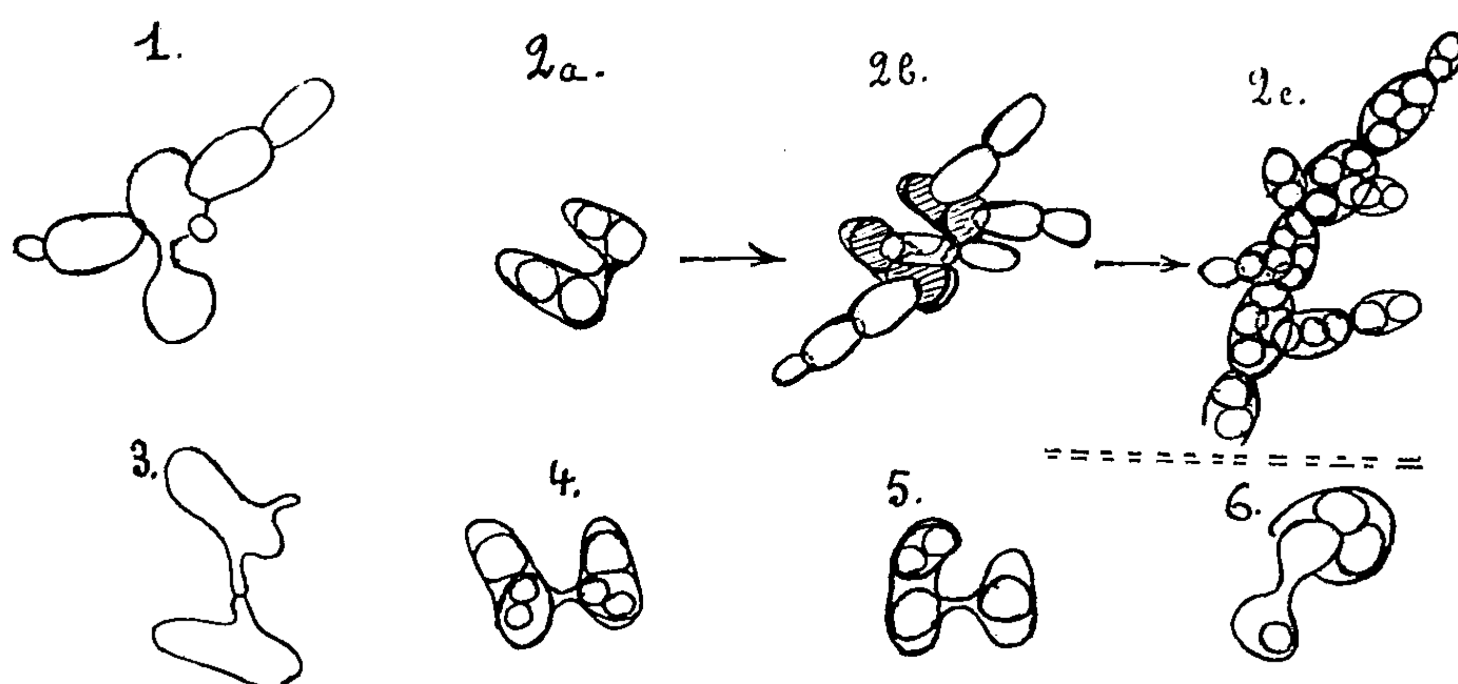
Dans certaines Levures (*Schizosaccharomyces*, *Zygosaccharomyces*) la sexualité se manifeste immédiatement avant la sporulation et les phénomènes qui la caractérisent sont bien connus. Des cellules, en nombre plus ou moins important selon les cas, s'unissent deux à deux pour constituer un zygote qui, rapidement, se transforme en un asque dont l'aspect rappelle celui de deux cornues reliées par un même col. La réduction chromatique se produisant au cours de la formation de l'asque on voit que, dans ces Levures, la phase diploïde est réduite au zygote, tandis que la phase haploïde occupe toute la période de la vie végétative.

Cependant, tous les asques présents dans la culture ne résultent pas d'une conjugaison. A côté des premiers, il existe toujours d'autres asques, parfois en nombre important, qui naissent directement aux dépens des cellules sans conjugaison préalable. La présence de cette deuxième sorte d'asques a tout de suite retenu l'attention. Dans certaines Levures voisines des *Zygosaccharomyces*, les cellules qui leur donnent naissance sont toutes pourvues de curieux diverticules au moyen desquels elles essaient de s'unir deux à deux, sans y parvenir. Ces diverticules peuvent être considérés comme les vestiges d'une sexualité en régression. D'après Guilliermond ([1]), les asques formés sans conjugaison représentent des cellules gamètes qui se sont développées par parthénogenèse. Par contre, pour Winge et Laustsen ([2]), toute cellule qui sporule directement est diploïde. C'est cette dernière conception qui se dégage également des récentes recherches de Hjort ([3]). En étudiant une Levure recueillie sur des dattes sèches, ce dernier a constaté que certains zygotes au lieu de se transformer en asques, donnaient naissance à des cellules vraisemblablement diploïdes et qui, ultérieurement, ont sporulé directement. Le phénomène décrit par Hjort ([2]) offre, à n'en pas douter, un grand intérêt. Mais il convient de se demander si les cellules de sa descendance sont bien les seules à sporuler directement.

Nous nous proposons d'examiner cette question.

Notre Levure a été isolée d'une conserve de cornichons faite au moyen d'un vinaigre d'alcool auquel on avait ajouté du poivre en grains et du piment. Dans les cultures sur moût gélosé ou sur tranches de carottes, nous avons bientôt remarqué la présence de zygotes ainsi que celle de

nombreux asques : les uns formés aux dépens de zygotes, les autres aux dépens de cellules, directement, sans conjugaison préalable. Nous avons d'abord cherché à retrouver le phénomène décrit par Hjort. Vingt zygotes ont été placés séparément en chambre humide. Deux d'entre eux ont donné naissance à des cellules qui, ultérieurement, ont sporulé directement. Les deux zygotes en question nous ont semblé un peu particuliers. Ils venaient visiblement de la copulation de cellules sphériques ou presque sphériques. Ce type de cellules existe dans toutes les cultures, mais il est beaucoup moins fréquent que le type elliptique. Dans les 18 autres cas, les zygotes se sont transformés en asques renfermant presque toujours quatre ascopores, réparties par deux dans chacun des renflements.



1. Le zygote a donné naissance à des cellules au lieu de se transformer en asque.
2 *a*. Aspect d'un asque formé par conjugaison au début de la culture en chambre humide.
2 *b*. Même asque et premiers stades de sa colonie après deux jours de culture.
2 *c*. Le même asque après six jours de culture; on a reproduit seulement une file des cellules de sa colonie. Toutes ces cellules ont sporulé directement, sans conjugaison.
3. Deux cellules qui ne parviennent pas à se fusionner. Elles sont simplement entrées en contact par des tubes de copulation.
4 et 5. Asques formés par une conjugaison qui, après 24 h de séjour sur moût de bière, ont été placés sur bloc de plâtre. Trois ascopores se sont transformées en asques contenant chacun deux petites ascopores.
6. Asque formé directement aux dépens d'une cellule et qui a été placé dans les mêmes conditions que précédemment. L'asque s'est formé, mais cette fois aux dépens d'un zygote résultant de la copulation d'un ascopore avec son bourgeon.

Ces résultats montrent que, dans notre Levure, comme dans celle de Hjort, certains zygotes bourgeonnent directement. Mais le phénomène n'est pas fréquent.

Nous avons ensuite cherché à suivre la descendance complète des deux sortes d'asques. Soixante d'entre eux — trente de chaque sorte — ont été placés séparément en chambre humide. Dans de nombreux cas, la colonie issue de l'asque s'est désagrégée au bout de quatre à cinq jours.

Mais en définitive dix-neuf colonies ont évolué sans accident. Voici les résultats de nos observations :

1. *Colonies provenant d'asques formés par une conjugaison.* — Aucun phénomène ne s'est produit pendant toute la période de croissance. Les ascopores, après gonflement, bourgeonnent directement et les cellules ainsi formées donnent à leur tour directement naissance à des cellules qui restent assemblées les unes aux autres. Ainsi se constitue une colonie qui continue de se développer pendant quatre à cinq jours. Souvent, comme nous l'avons indiqué, elle se désagrège ou bien s'affaisse avant le terme du développement. Mais dans certains cas, l'accident ne se produit pas. On peut alors remarquer qu'elle est composée de plusieurs centaines de cellules assemblées en files radiaires plus ou moins ramifiées. Au bout de cinq jours, la croissance s'arrête à peu près complètement, vraisemblablement par suite de l'épuisement du milieu. Alors un très grand nombre de cellules deviennent granuleuses, puis se transforment directement en asques sans conjugaison. D'autre part, les asques apparus ne sont pas répartis au hasard. Ils occupent des files entières ainsi que leurs ramifications. Mais d'autres files toujours moins nombreuses que les premières ne présentent jusque-là aucun asque. Vers le 10e jour, quelques cellules de ces dernières files copulent deux à deux et les zygotes se transforment rapidement en asques. Les cas de copulation sont assez rares. Le plus souvent on observe simplement une modification de la cellule qui devient sensiblement plus grosse et prend une forme plus anguleuse. On remarque également la formation d'un bec ou d'un tube de copulation. Ainsi deux cellules essaient de s'unir sans y parvenir, sauf dans des cas très rares.

2. *Colonies provenant d'asques formés aux dépens de la cellule sans conjugaison préalable.* — Ces colonies, au cours du développement, restent toujours plus petites que les précédentes. Au bout d'une semaine la croissance se ralentit considérablement, mais sans s'arrêter complètement. Elle se manifeste encore, principalement aux extrémités des files cellulaires, par l'apparition de petits bourgeons qui se développent très lentement et n'atteignent presque jamais la taille normale. C'est au cours de cette deuxième période de croissance lente que s'opèrent les phénomènes sexuels. Les premières conjugaisons sont isogamiques. Elles s'effectuent entre cellules voisines et qui peuvent être placées l'une au bout de l'autre sur une même file ou bien côte à côte sur deux files distinctes. Toutefois, la proximité de deux cellules n'est pas toujours indispensable à leur union. Il arrive, en effet, qu'elles appartiennent à des files éloignées et bien séparées l'une de l'autre. Dans ce cas, le canal de copulation est curieusement long et sinueux. Quelques jours plus tard, c'est-à-dire vers le 10e jour, d'autres conjugaisons s'opèrent par hétérogamie. Dans ce cas, une cellule de taille normale s'unit à l'un des petits bourgeons dont nous

avons déjà parlé. Tous les zygotes résultant de conjugaisons iso- ou hétérogamiques se transforment rapidement en asques. Mais nous n'avons jamais constaté la présence d'asques formés sans conjugaison dans ces colonies.

Étude des cycles raccourcis. — Nous avons cherché à retrouver les phénomènes précédents par la méthode dite du « cycle raccourci », méthode qui consiste à faire germer des asques dans du moût de bière et à les déposer ensuite sur bloc de plâtre afin d'arrêter leur développement et de déclencher une nouvelle sporulation. La phase de la vie végétative étant ainsi totalement ou presque totalement supprimée, il devient possible d'obtenir l'un à côté de l'autre les deux stades extrêmes du cycle de développement.

Voici le résultat des expériences :

I. Dans le cas d'asques formés par une conjugaison, on constate que certaines ascopores se transforment en de nouveaux asques renfermant un ou deux ou même trois petites ascopores. Le fait qu'une ascopore soit capable de sporuler directement prouve bien que toutes les cellules de sa descendance possèdent la même propriété.

II. Dans le cas d'asques formés directement sans conjugaison, nous n'avons jamais constaté le même phénomène. Mais dans un cas, après conjugaison entre une ascopore et son bourgeon, l'asque s'est formé aux dépens du zygote.

L'étude des cycles raccourcis permet donc de retrouver tous les résultats de l'étude en chambre humide.

En résumé, dans cette Levure : Les phénomènes sexuels s'opèrent immédiatement avant la sporulation : des cellules s'unissent deux à deux et, après caryogamie, l'asque naît aux dépens du zygote.

Quelques zygotes font exception à la règle indiquée : Ils donnent directement naissance à des cellules diploïdes qui, ultérieurement, sporulent directement.

Toutefois, un grand nombre d'asques résultant de la sporulation directe ont une origine bien différente. Les cellules qui leur donnent naissance dérivent des asques formés aux dépens du zygote. Dans ce cas, la cellule initiale n'est plus un zygote comme précédemment, mais une ascopore.

Expérimentalement, il est également possible d'obtenir la transformation de l'ascopore en asque.

Ces résultats mettent en évidence l'existence de nombreux asques formés aux dépens de la cellule sans l'intervention d'un acte sexuel.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) *La sexualité, le cycle de développement, la phylogénie et la classification des Levures d'après les travaux récents*, Masson, Paris, 1937.

(2) *C. R. Lab. Carlsberg*, série Physiol., 22, n° 13, 1938.

(3) *C. R. Lab. Carlsberg*, série Physiol., volume jubilaire en l'honneur du Professeur O. Winge, 1956.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les formations axillaires du Gui* (Viscum album L.). Note (*) de Mlle **Geneviève Prévost**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans l'aisselle de chacune des feuilles développées, qui, opposées, forment un seul verticille sur chaque pousse annuelle, paraissent trois bourgeons. La formation des deux feuilles d'une pousse se réalise sans le fonctionnement d'un point végétatif; le bourgeon principal comporte de plus l'énigmatique formation d'une « arche ».

La pousse annuelle du Gui (*fig.* 1 et 2) est constituée d'un axe de plusieurs centimètres de long portant deux feuilles opposées F_1 F'_1, puis sans espacement deux verticilles de feuilles réduites et soudées F_2 F'_2 et F_3 F'_3 et, formant l'extrémité, une fleur terminale (fl. t.). Aux aisselles des deux derniers verticilles, d'autres fleurs (fl.) se trouvent associées à la fleur terminale en une petite inflorescence mâle ou femelle suivant la plante. La formation des bourgeons dans les seules aisselles des feuilles F_1 F'_1, assure la croissance de la plante adulte, tandis que les verticilles floraux et le sommet de l'axe tombent bientôt.

Dans chaque aisselle foliaire se développent trois bourgeons, un bourgeon principal dans le plan axial des feuilles, latéralement à lui, deux bourgeons secondaires. Ainsi l'année suivante l'axe portera-t-il, bifurquant à partir de son sommet, six rameaux nouveaux (*fig.* 1'). Chaque bourgeon est encadré par deux écailles situées dans un plan tangent pour le bourgeon principal, dans un plan radial pour chaque bourgeon latéral.

C'est sur un bourgeon de quelques millimètres de long (*fig.* 3), formé à l'aisselle d'une feuille F_1 d'un rameau développé, encore caché entre cette aisselle et l'axe A, qu'il faut rechercher les premiers stades du fonctionnement d'une aisselle. L'axe de ce bourgeon se prolonge alors par deux petites feuilles f_1 plaquées l'une contre l'autre, enfermant entre elles une boule constituée par les f_2, avec au centre les f_3. L'aisselle *a* est la surface morphologiquement supérieure de f_1, creusée en hémisphère au contact des f_2.

Une coupe faite dans le plan des feuilles F_1 du rameau se trouve avoir même disposition par rapport au bourgeon principal et coupe longitudinalement l'aisselle au raccord entre f_1 et l'axe qui la porte (*fig.* 3). L'aisselle est d'abord un tissu de caractère méristématique qui tranche par sa densité sur le tissu foliaire voisin creusé de larges méats déjà trois mois après l'apparition du bourgeon qu'on étudie.

Les formations axillaires vont se développer en même temps que s'accroît et s'épanouit le bourgeon qui, formé par exemple à partir d'avril 1960, perceptible extérieurement à partir d'août 1960, commence à écarter ses feuilles en avril 1961. A ce moment, suivant l'axe de l'aisselle, apparaît un relief fait d'une crête longitudinale bordée de deux soulèvements

latéraux. On reconnaîtra bientôt ici le futur bourgeon principal de l'aisselle et les deux écailles principales qui l'encadreront (*phot.* 5). Des coupes transversales faites en mars à travers l'aisselle avant l'apparition de ce relief, montrent à peu de distance de la surface trois plages de cellules méristématiques en activité, correspondant à ces trois premières formations.

Le schéma 4 montre, de gauche à droite en haut, cerclées, trois phases successives du développement, sur coupes tangentielles à des grossissements décroissants, puis à droite, en vue perspective trois aspects du jeune bourgeon principal et de ses deux écailles, la feuille axillante étant supprimée; les deux bourgeons secondaires ne sont pas encore visibles en septembre, étant cachés sous les écailles principales.

Le développement de cette première phase des formations axillaires légitime une étude. Si les écailles peuvent passer de leur état primitif d'avril à celui qu'elles offrent en septembre, par simples multiplications cellulaires et différenciation de l'épiderme et d'une vascularisation sommaire, le bourgeon principal pose le problème de l'organisation d'un point végétatif susceptible de donner les verticilles de feuilles f_1, f_2, et f_3. Or, dès avril, suivant l'axe de l'aisselle, on assiste sur coupes radiales à la surrection de deux pointes un peu orientées vers l'extérieur (*phot* 2, f_1 f'_1) et qui vont donner les feuilles f_1 f'_1 du rameau nouveau; or elles proviennent du développement des deux moitiés de la crête et ne sont nullement produites par l'activité d'un point végétatif qui n'existe pas encore. Il est possible qu'un apex s'organise en même temps qu'apparaissent, décussées par rapport aux feuilles f_1, les pointes des f_2. Les seules feuilles végétatives du rameau (f_1 et f'_1) naissent donc sans le secours d'un point végétatif.

EXPLICATION DES PHOTOGRAPHIES.

Photographie 1 (7 mai). — Coupe tangentielle passant vers l'extrémité du bourgeon principal. ar, arche; s, section du bourgeon principal près de son extrémité, à peu près suivant la ligne indiquée par deux flèches sur la photographie 2.

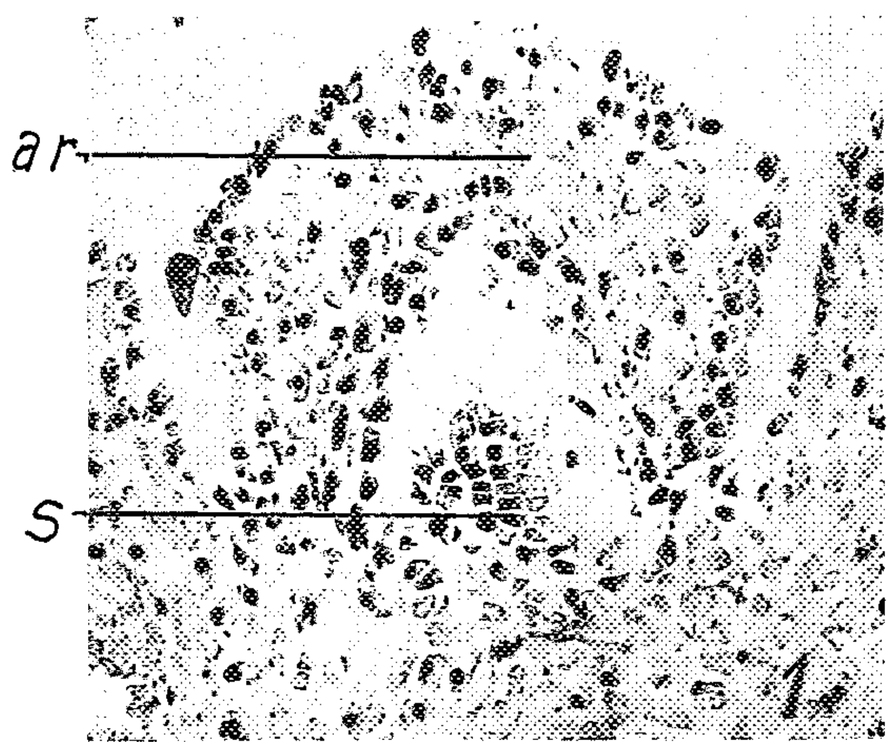
Ph. 2 (7 mai). — Coupe radiale d'un bourgeon principal. On voit l'opposition entre la masse méristématique du bourgeon (f_1 f'_1 et zone sous-jacente) et les tissus vacuolisés et méatifères des feuilles F_1 et F_2, entre lesquels se termine l'espace axillaire. Profil de f_1 et f'_1 et coupe de l'arche ar.

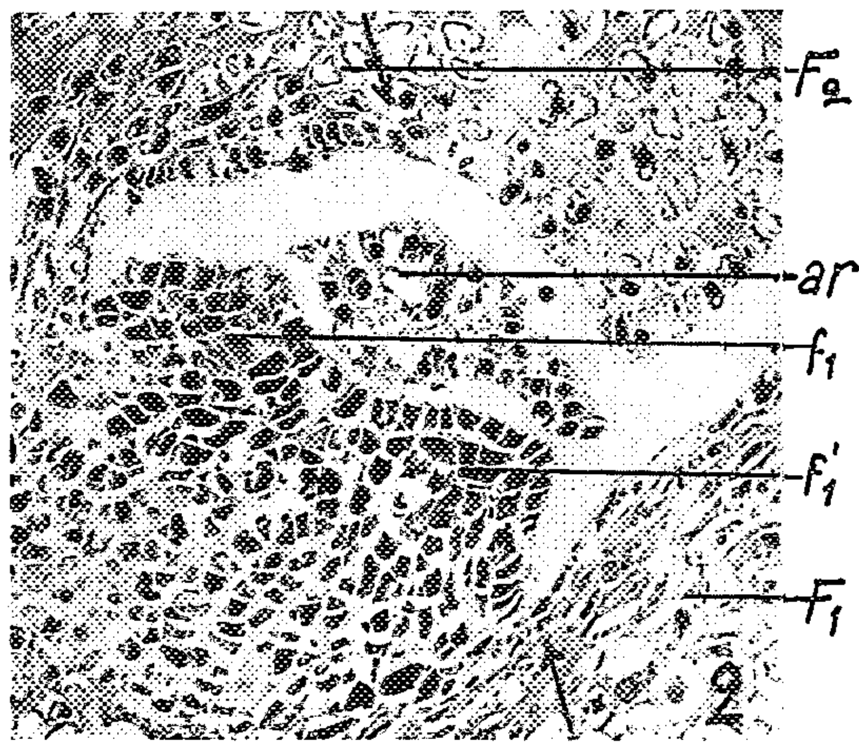
Ph. 3 (4 juin). — Coupe tangentielle montrant un bourgeon secondaire b. s. à l'extrémité de la fente axillaire passant entre l'écaille ec et le bourgeon principal b. p.

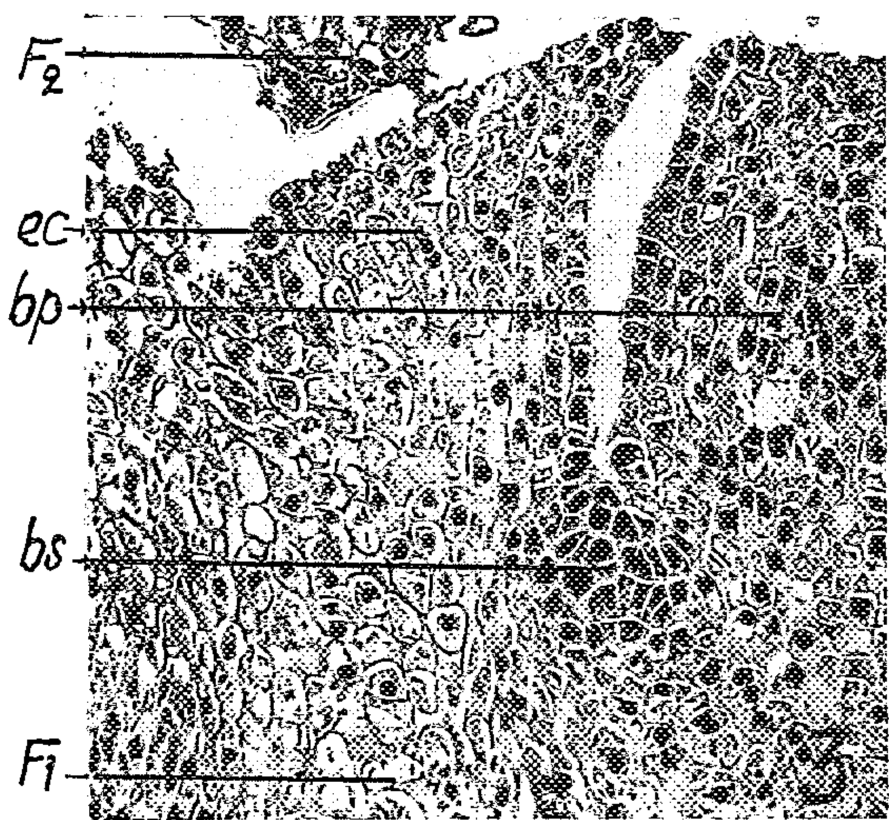
Ph. 4 (4 juin). — Coupe tangentielle montrant un bourgeon secondaire b. s., masse sphérique que recouvrent en surface deux épaisseurs de cellules d'aspect tunical. Au-dessous, amas cellulaire du bourgeon; petites cellules à gros noyaux sans méats.

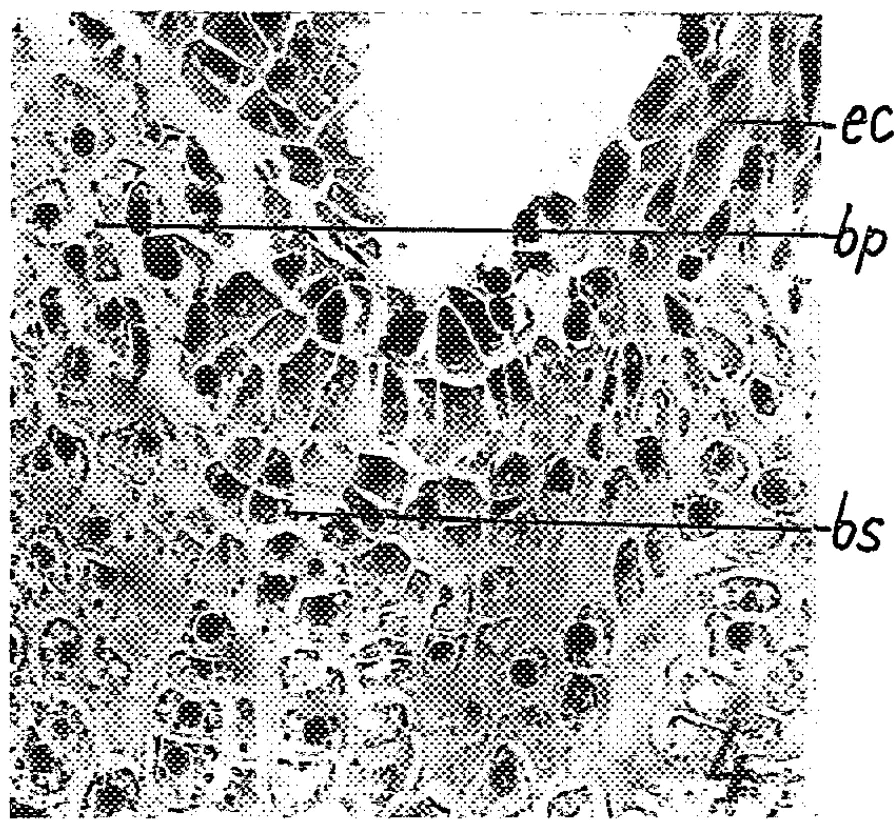
Ph. 5 (4 juin). — Ensemble montrant en bas, sur coupe tangentielle, une aisselle de feuille F_1 avec, de chaque côté, à l'extérieur, le bord du pétiole de F_1; en allant vers l'axe : écaille du bourgeon principal ec et bourgeon principal b. p. Au-dessus de l'espace axillaire, les deux F_2 sont fusionnées par leur base, sur la ligne médiane; plus haut, F_3; b. s. bourgeon secondaire.

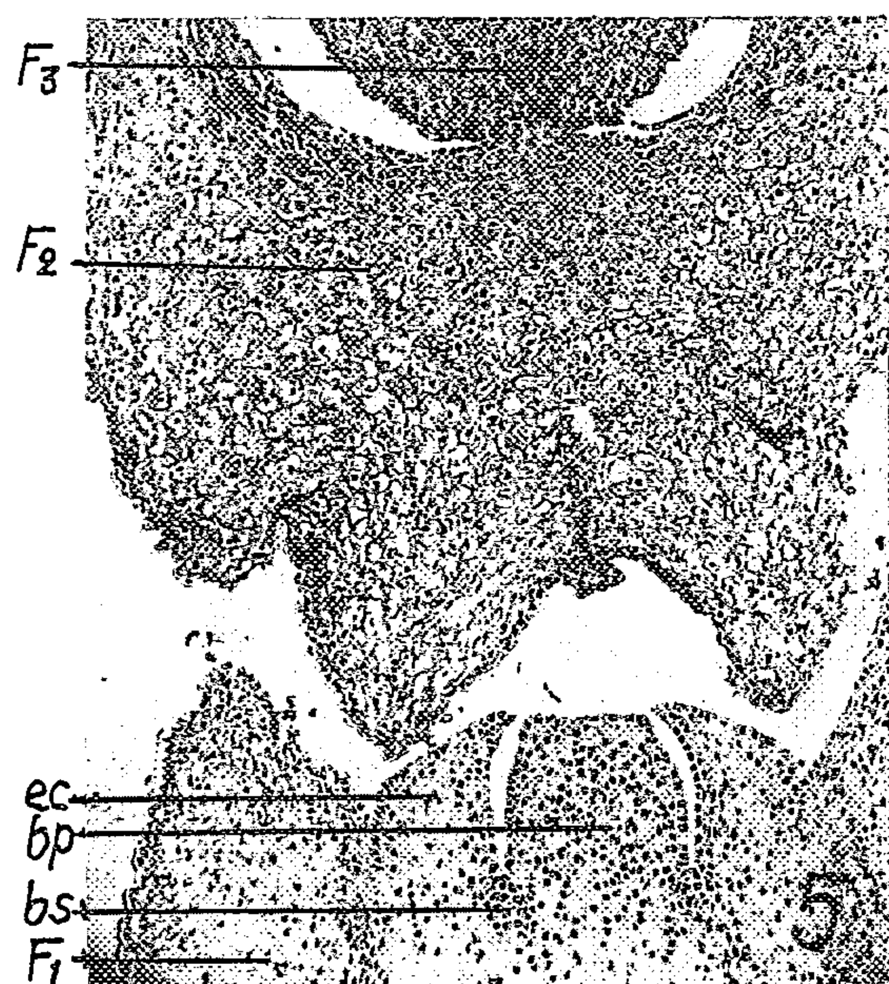
Ph. 6 (2 juillet). — Coupe radiale. Au-dessous d'une écaille principale ec est logé un bourgeon secondaire b. s. dont la masse est encadrée par deux écailles secondaires ec_2.

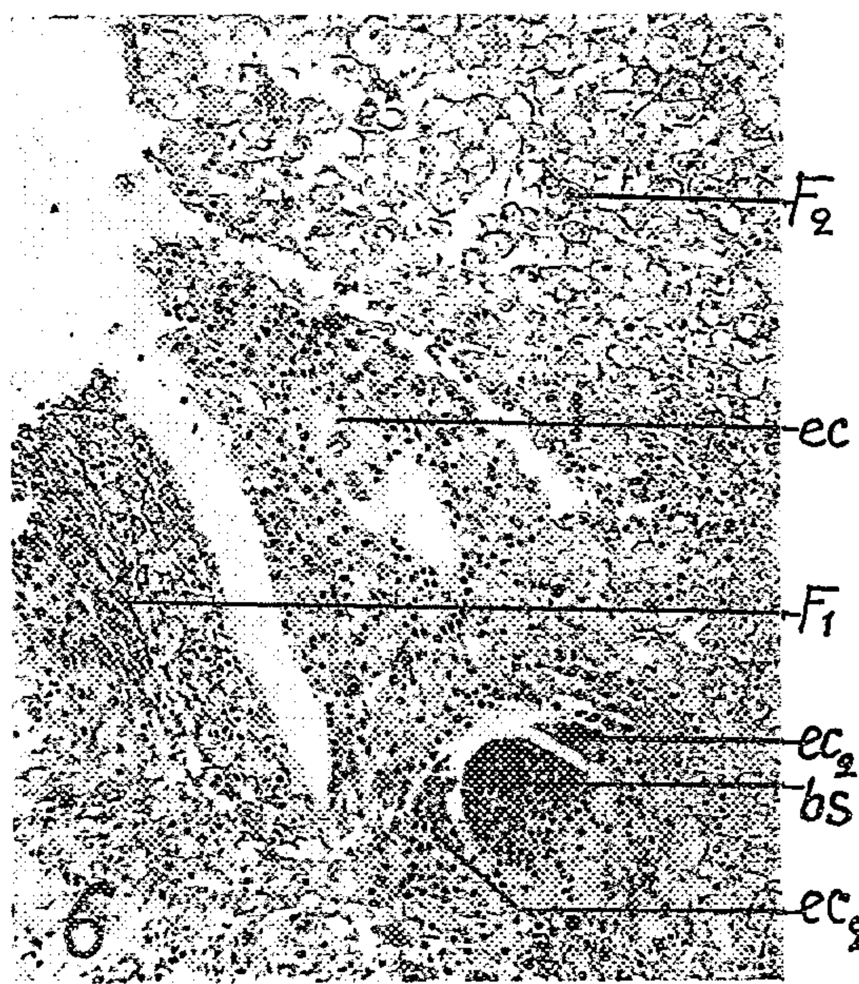

ar
S
1


F2
ar
f1
f1'
F1
2


F2
ec
bp
bs
F1
3


ec
bp
bs
4


F3
F2
ec
bp
bs
F1
5


F2
ec
F1
ec2
bS
ec2
6

Mais cette phase de l'histoire des formations axillaires est plus complexe encore. En effet, durant le mois de mai et au début de juin, une coupe tangentielle de l'aisselle révèle une apparence inattendue (*phot.* 1). Vers l'extrémité externe de la zone axillaire, une masse qui se raccorde latéralement au deux écailles principales forme une « arche » passant par-dessus le bourgeon principal jusqu'à plus de moitié de celui-ci. L'origine et le développement de cette arche doivent être précisés.

Le développement des bourgeons secondaires est plus tardif que celui des principaux. Ils dérivent de nodules méristématiques qui sont dès

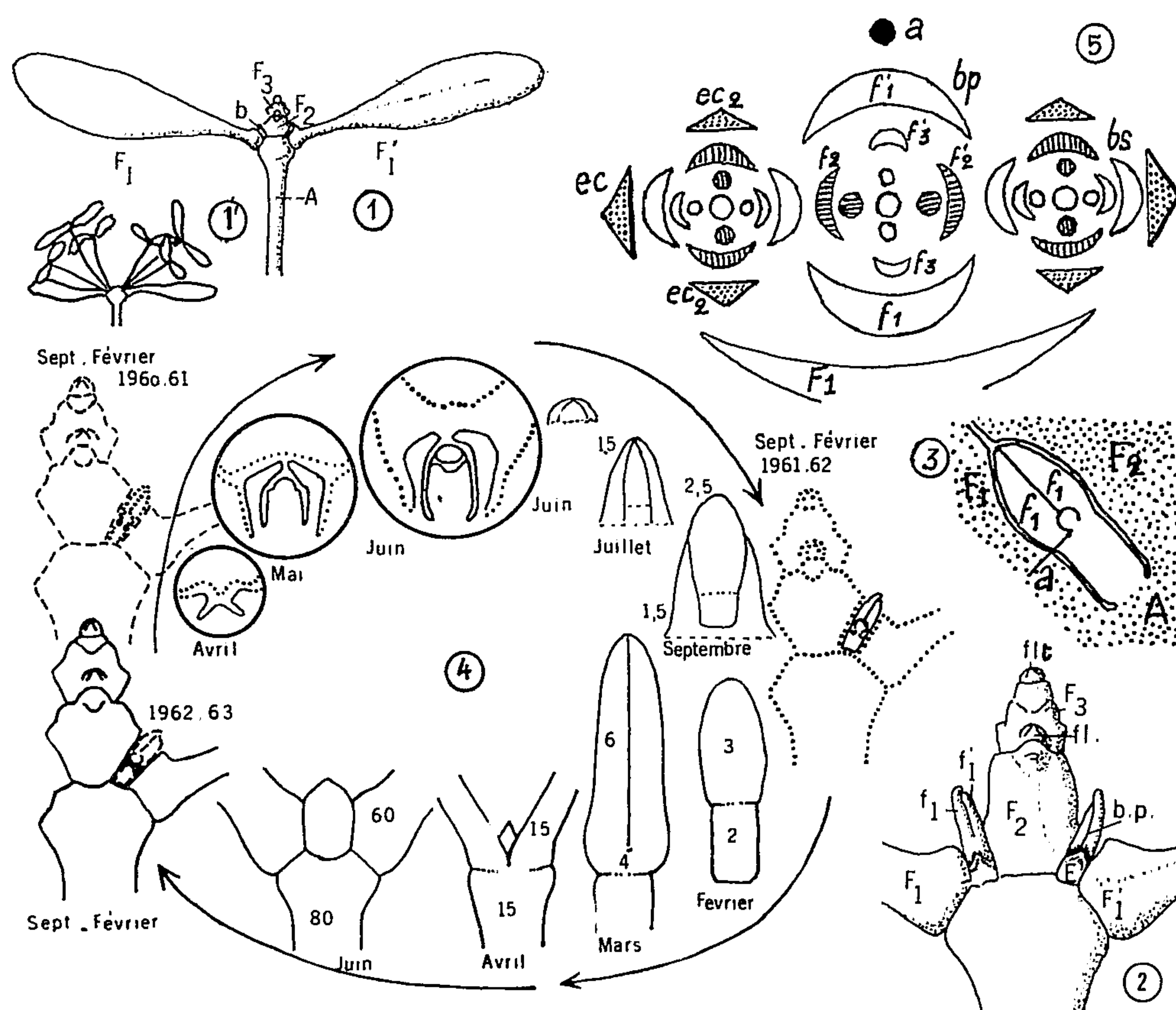


Fig. 1. — Une pousse de Gui vers la fin de sa croissance. F_1 F'_1, les deux feuilles constituant le premier verticille. F_2, F_3 les deux verticilles florifères; feuilles réduites et soudées. *b*, apparition des formations axillaires (G × 0,6).

Fig. 1'. — Schéma très réduit montrant la ramification réalisée l'année suivante.

Fig. 2. — Extrémité d'une pousse florifère femelle en novembre. De chaque côté, entre le pétiole et l'axe sort un bourgeon principal b. p. à la base duquel est visible une écaille principale E.

Fig. 3. — Coupe longitudinale d'un bourgeon principal produit par l'axe A à l'aisselle de la feuille F_1. Entre les bases des feuilles f_1, boule constituée par les feuilles f_2. *a*, emplacement de l'aisselle dont on va suivre le développement.

Fig. 4. — Figure schématisant le développement d'un bourgeon principal, étalé sur deux ans. Les nombres indiquent les longueurs des organes.

Fig. 5. — Diagramme des formations axillaires du Gui, mise en place par rapport à l'axe porteur *a* et à la feuille axillante F_1; b. s., bourgeon secondaire; ec, écaille principale; ec_2, écaille secondaire.

avril-mai en croissance dans le socle de l'aisselle, au-dessous des écailles principales. Les phénomènes de croissance de ce socle amènent ces masses à atteindre le fond des fentes (*phot.* 3) qui prolongent l'espace axillaire entre bourgeon principal et écailles, et c'est là qu'à partir d'un tissu très méristématique sphérique, ils ont une croissance active de juin à septembre; cette croissance commence par l'isolement de deux écailles et d'une masse qui va réaliser, dans un plan tangentiel et non plus dans un plan radial, la différenciation des deux feuilles f_1. Il ne semble pas que, là non plus, il y ait eu préparation d'un point végétatif typique et l'on n'a pas rencontré jusqu'ici la formation d'une arche analogue à celle du bourgeon principal.

Si, chez le Gui, le développement des formations axillaires est assez atypique et si l'on hésite à y parler de point végétatif dans cette phase de croissance où chaque rameau porte des fleurs, les formations axillaires réalisent à l'aisselle d'une feuille F_1 et d'un axe A un ensemble absolument régulier caractérisé par la phyllotaxie opposée décussée parfaite qui ordonne l'ensemble des trois bourgeons (*fig.* 5).

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Précisions nouvelles sur la jeune plantule de* Phaseolus vulgaris L. Note (*) de Mlle **Arlette Pérez** et M. **Jean-Claude Roland**, présentée par M. Roger Heim.

Les quatre convergents de cette plantule, considérés jusqu'à présent comme identiques, ne sont pas homologues : deux d'entre eux, A et B, sont d'origine cotylédonaire, les deux autres, C et D, sont d'origine exclusivement épicotylée; en conséquence, ils sont inégalement soumis à l'accélération basifuge dans tout le tiers supérieur de l'hypocotyle; mais une atténuation différentielle de l'intensité de cette accélération produit plus bas une « régulation » qui conduit à une structure tétrarche apparemment symétrique.

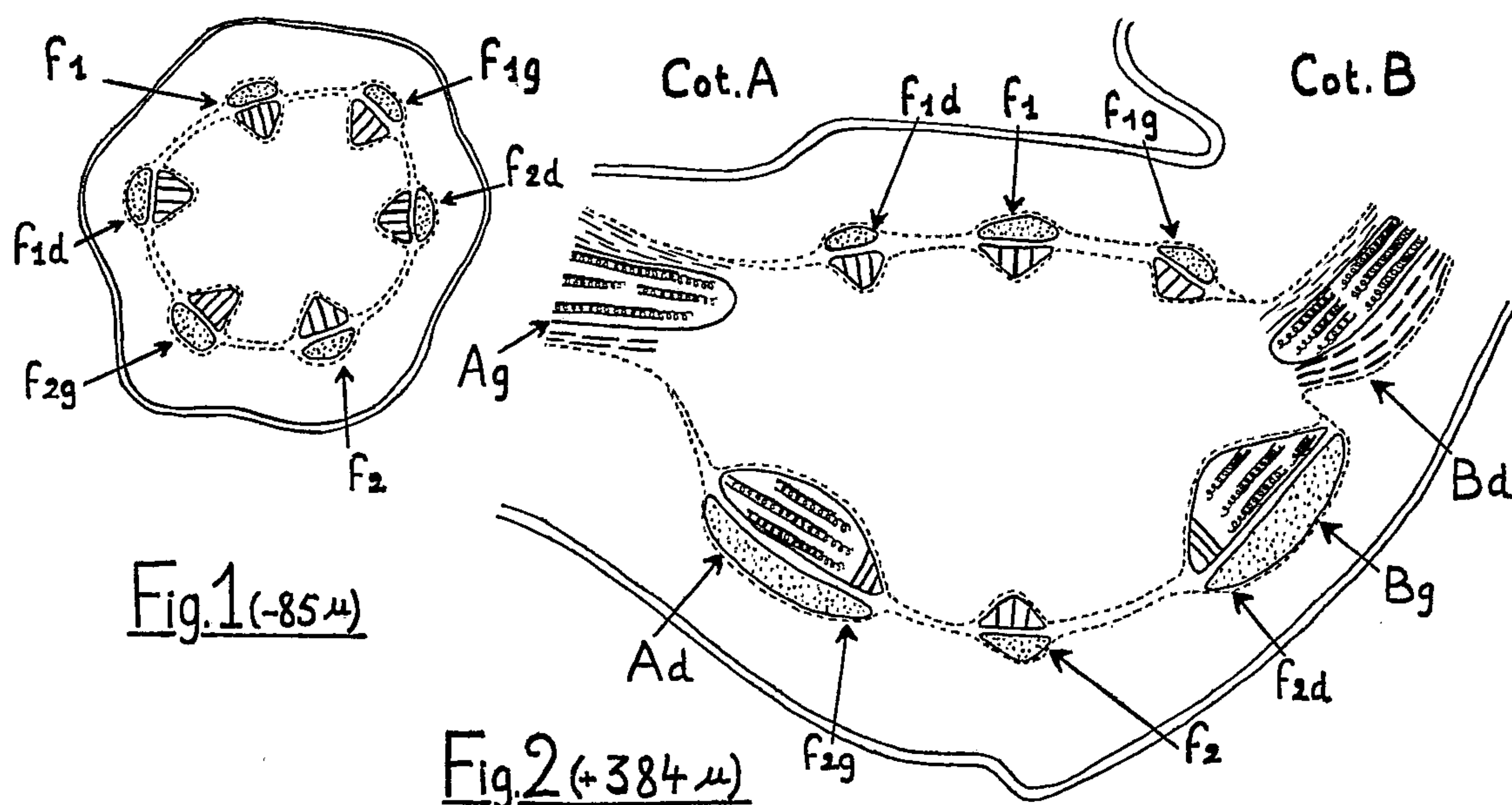
L'anatomie du Haricot, source de nombreuses controverses, est maintenant bien connue dans son ensemble. Cependant, le problème des apports cotylédonaires à la structure de l'hypocotyle n'a pas été abordé; de ce fait, les auteurs demeurent dans l'imprécision ou commettent des erreurs d'interprétation.

Nous décrivons ici une plantule ayant trois jours de germination [donc intermédiaire entre les stades classiques I et II de A. Duchaigne ([1])]. A —85 μ au-dessus de l'insertion du cotylédon B, qui définira le niveau zéro, l'épicotyle a une symétrie axiale typique (*fig.* 1), avec six faisceaux cribrovasculaires (f_{1d}, f_1, f_{1g}, f_{2d}, f_2, f_{2g}). Plus bas, à +48 μ, le cotylédon B commence à s'intégrer, les faisceaux épicotylés s'écartent en fonction de leur ontogénie : f_{1d}, f_1, f_{1g} glissent d'un côté, f_{2d}, f_2, f_{2g} de l'autre. A +348 μ (*fig.* 2), les apports respectifs des deux cotylédons sont caractérisés; une très légère avance de B sur A se traduit par une incorporation un peu plus marquée de ses éléments à ceux du système conducteur général : B s'insère donc un peu plus haut que A. Alors que les faisceaux f_{1d}, f_1, f_{1g} ainsi que f_2 restent indépendants, f_{2g} et f_{2d} se trouvent enrichis d'éléments cotylédonaires que la coupe rencontre obliquement; ils viennent de A sur la gauche de f_{2g}, de B sur la droite de f_{2d}, ces petits faisceaux intercalaires étant vus transversalement.

A +504 μ, l'appareil conducteur médian de chaque cotylédon est scindé en deux faisceaux sensiblement égaux (B_d et B_g pour B, A_d et A_g pour A); simultanément (*fig.* 3, α), les éléments conducteurs épicotylés se répartissent en six faisceaux dont les deux médians f_1 et f_2 sont libres dans le plan intercotylédonaire, alors que les quatre autres forment les extrémités distales des apports latéraux cotylédonaires. A peine plus bas, à +728 μ, on compte dix faisceaux et la section est devenue nettement dissymétrique : les apports épicotylés sont distincts des apports cotylédonaires désormais coupés transversalement et constituant la partie conductrice dominante. Il est indiscutable que les cotylédons A et B ne sont pas rigoureusement contemporains : les ailes B_d et B_g du convergent B, sont séparées des faisceaux épicotylés qui leur sont proches, alors que les ailes A_g et A_d,

bien qu'écartées par leurs xylèmes, demeurent réunies par leurs phloèmes aux faisceaux épicotylés voisins. Ils ne se libèrent complètement que plus bas. Deux derniers groupes, plus petits, dans le plan intercotylédonaire, sont chacun un faisceau cribrovasculaire d'origine épicotylée.

La figure 3 récapitule les modifications que subissent en descendant les trois faisceaux venus de la feuille F_1 : en α (+ 504 μ), f_1 est sous la forme cribrovasculaire et indépendant; f_{1g} et f_{1d} sont respectivement juxtaposés à B_d et A_g, dont ils constituent une extrémité. En β (+640 μ), immédiatement sous le nœud cotylédonaire, f_1 glisse sur sa droite, vers f_{1d} qui simultanément se détache de A_g. En γ (+850 μ), les phloèmes et les xylèmes des faisceaux f_{1d} et f_1 fusionnent, et f_{1g} glisse suffisamment pour se séparer de B_d.

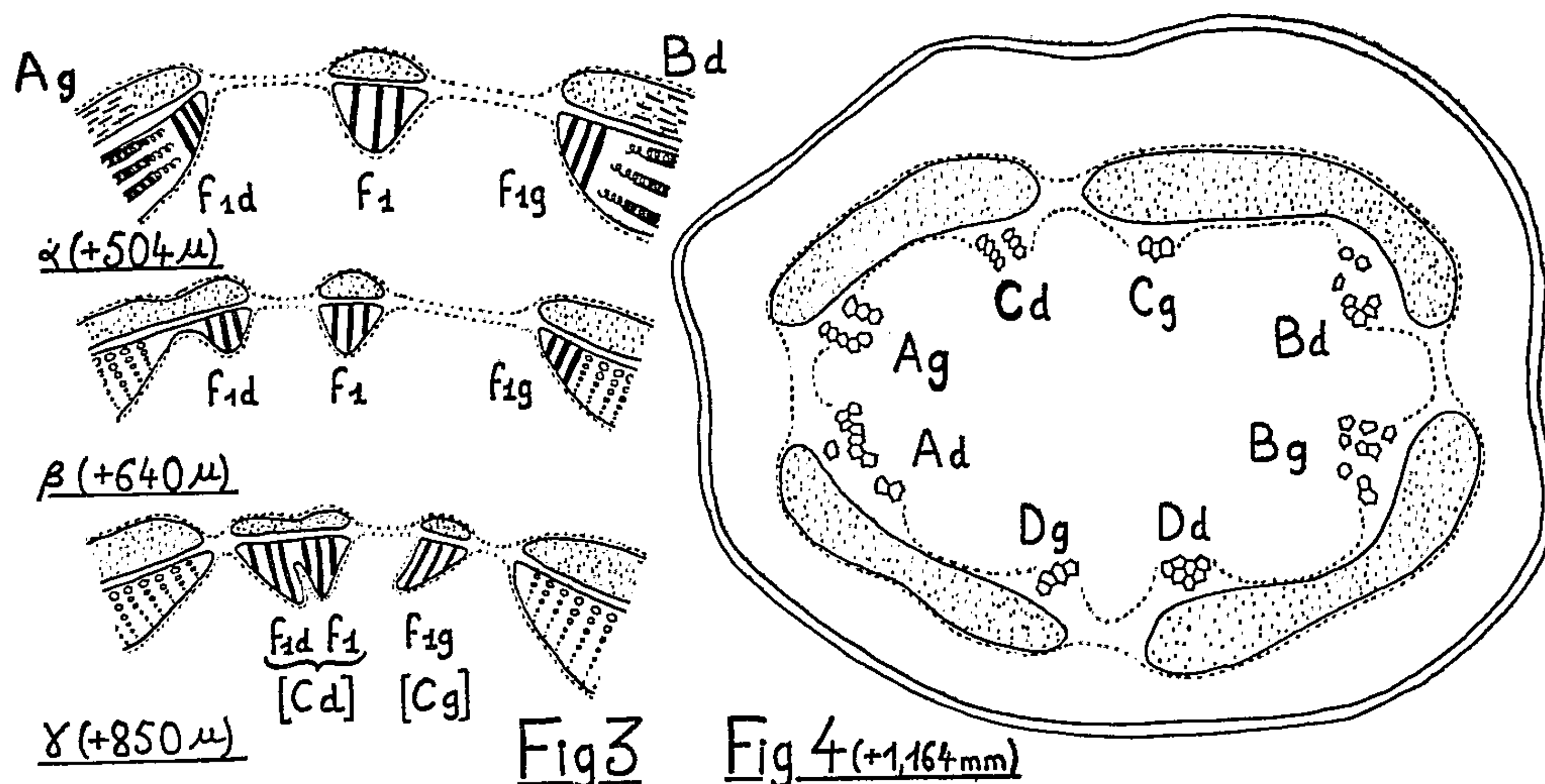


A + 1,16 mm (*fig.* 4), les mouvements suivis précédemment s'accentuent; une évidente dualité de constitution apparaît dans chacun des quatre massifs de phloème où les gros idioblastes du parenchyme libérien dominent. Le fait nouveau est l'absence totale de ce phloème dans les plans cotylédonaire et intercotylédonaire, ce qui rend plus concrète la réalité des quatre convergents et permet de les hiérarchiser. Bien que plus pauvres, les xylèmes des ailes épicotylées C_g, D_d — D_g sont plus compacts; ils demeurent plus dispersés dans les ailes cotylédonaires B_d — B_g, A_d — A_g et ils rappellent la double origine de C_d, réalisée suivant une loi ontogénique aujourd'hui bien connue.

Cette qualification de l'origine et de la constitution du convergent intercotylédonaire C (il en eût été de même pour D) met en lumière, sur un échantillon nouveau, la réalité des glissements de faisceaux suivis de fusions diverses, qui n'empêchent pas les reprises d'indépendance, confir-

mant ainsi la multivalence des faisceaux cribrovasculaires et l'individualité ontogénique de chacun de leurs composants [G. Bouvrain (2), M. Fourcroy (3)].

C'est seulement vers le milieu de l'hypocotyle que les quatre convergents affectent la forme classique et présentent tous sensiblement le même aspect. *Les auteurs, à cause de cela, les donnent comme rigoureusement équivalents.* Or, A et B d'une part, C et D de l'autre, ne sont pas ontogénétiquement



comparables et cela leur confère une évolution vasculaire différente : dans le tiers supérieur de l'hypocotyle, C et D sont davantage soumis aux effets de l'accélération basifuge; la plantule est moyennement accélérée, ou très accélérée, suivant qu'on considère l'un ou l'autre de ses convergents qui s'apparentent deux à deux. Ajoutons que la tétrarchie de la plantule de *Phaseolus* ne la classe dans aucun des types structuraux étudiés par A. Tronchet (4). Enfin nous vérifions qu'un décalage existe entre les convergents homologues qui, morphologiquement paraissent contemporains : léger asynchronisme de A et de B d'une part, de C et de D d'autre part.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) *Thèse*, Faculté des Sciences, Poitiers, 1951.

(2) *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 90, 1943, p. 172.

(3) *Ibid.*, 1943, p. 215-219.

(4) *Thèse*, Faculté des Sciences, Lyon, 1930.

(*Laboratoire de Botanique S. P. C. N., Faculté des Sciences, Paris.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Caryophyllacées. Développement de l'embryon chez le* Dianthus Armeria *L.* Note (*) de M. **Jean-Louis Guignard**, présentée par M. René Souèges.

L'embryogénie du *Dianthus Armeria* confirme l'homogénéité fondamentale des Caryophyllacées. Le développement de l'embryon présente cependant des variations notables qui touchent les initiales de la racine et le suspenseur, et caractériseraient la tribu des Dianthées.

L'embryogénie des Caryophyllacées est bien connue depuis les recherches de R. Souèges et de P. Crété. Cependant, le nombre des espèces étudiées dans la sous-famille des Silénoïdées est assez restreint, et, en particulier, nous ne possédions jusqu'à ce jour aucune donnée relative au genre *Dianthus*. Notre étude des lois embryogéniques, chez le *Dianthus Armeria* L., apporte ainsi les premiers faits qui se rattachent à ce genre.

L'œuf, par segmentation transversale, se divise en deux cellules superposées (*fig.* 1) : une cellule apicale, *ca*, dont dérive uniquement l'embryon proprement dit, et une cellule basale, *cb*, qui est à l'origine des deux vésicules uninucléées qui forment le suspenseur (*fig.* 3 à 19).

La cellule *ca* se cloisonne d'abord en deux éléments superposés, *cc* et *cd* (*fig.* 2), qui se divisent à leur tour transversalement pour donner une tétrade linéaire seconde en C_2 (*fig.* 3 à 6). Les étages supérieurs *l*, *l'* et *m* de cette tétrade comprennent rapidement deux cellules juxtaposées, tandis que la cellule inférieure, *ci*, donne les éléments superposés *n* et *n'* (*fig.* 7 et 8). Ainsi se trouve réalisé un proembryon dont les huit cellules sont disposées en cinq étages. Celles-ci se segmentent plus ou moins tard longitudinalement, à l'exception de la cellule *n'* qui se dédouble en deux étages superposés *o* et *p* (*fig.* 9, 10, 11, etc.).

Les étages *l* et *l'* concourent à la formation de la partie cotylée et des initiales du point végétatif de la tige (*fig.* 11 à 21). L'étage *m*, après différenciation de l'épiderme (*fig.* 10, 11 et 12) et du périblème (*fig.* 14), donne naissance aux initiales de l'écorce au sommet radiculaire (*fig.* 15). Les figures 17, 18, 20 et 21 montrent l'individualisation progressive de ces différentes régions du corps de l'embryon au cours de sa croissance.

L'étage *n* contribue à la formation de la coiffe (*fig.* 17 et 18) ainsi que, sans doute, une partie de l'étage *o* (*fig.* 20). La cellule ou les cellules de l'étage *p*, généralement volumineuses, arrivent à se souder à l'élément supérieur du suspenseur vésiculeux et à en prendre les caractères.

Les lois qui président au développement de l'embryon chez le *Dianthus Armeria* L., sont ainsi comparables à celles que R. Souèges a établies pour le *Sagina procumbens* [1], espèce dont il fit d'ailleurs le mégarchétype II du 11e groupe embryogénique. Par certains caractères, en particulier par la différenciation des initiales de l'écorce de la racine,

les *Dianthus* se rapprochent cependant plus du *Scleranthus perennis* [2] et plus précisément du *Saponaria officinalis*, dont P. Crété fit une étude minutieuse en 1948 [3]. Chez ces deux espèces, en effet, on observe d'abord la séparation des éléments du périblème, et ce n'est qu'ultérieurement que les initiales en question s'individualisent au dépens des cellules intérieures circumaxiales.

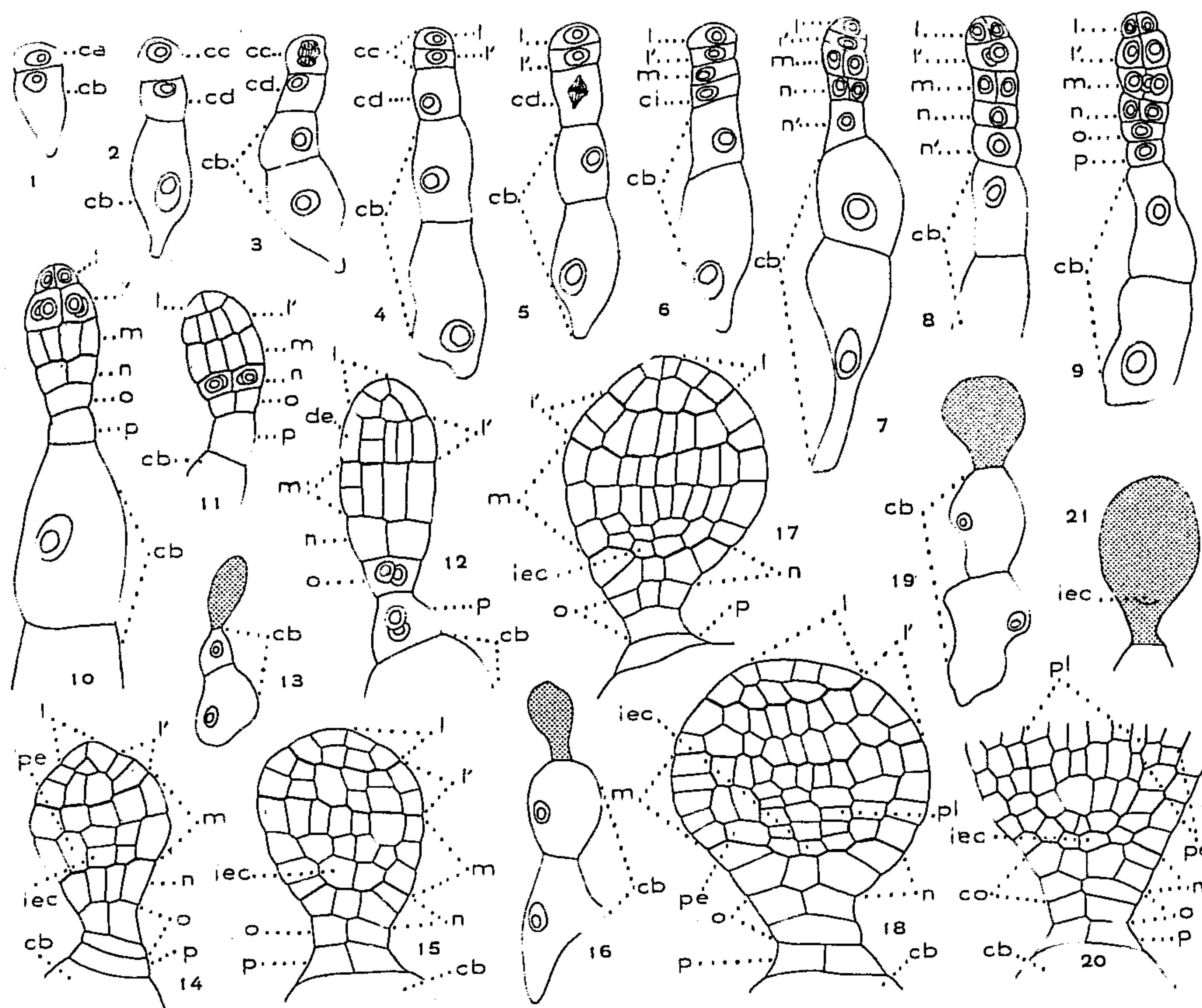


Fig. 1 à 21. — *Dianthus Armeria* L.-Les principaux termes du développement de l'embryon : *ca*, cellule apicale du proembryon bicellulaire; *cb*, cellule basale ou vésicules qui en dérivent; *cc* et *cb*, cellules filles de *ca*; *l*, cellule fille supérieure de *cc*; *l'*, cellule fille inférieure de *cc*; *m*, cellule fille supérieure de *cd*, ou hypocotyle; *ci*, cellule fille inférieure de *cd*; *n*, cellule fille supérieure de *ci*, ou primordium de la coiffe; *n'*, cellule fille inférieure de *ci*; *o* et *p*, cellules filles de *n'*; *de*, dermatagène; *pe*, périblème, *pl*, plérome; *iec*, initiales de l'écorce de la racine. (G × 182; 56 pour 13, 16, 19 et 21.)

Mais c'est surtout par la présence d'un suspenseur bicellulaire vésiculeux que le *Dianthus Armeria* se rapproche du *Saponaria officinalis*. Les figures 13, 16 et 19 (tirées respectivement de 12, 15 et 18) montrent bien toute l'importance prise par ces grosses cellules du suspenseur au cours du développement. Cette particularité, déjà signalée d'abord par L. R. Tulasne [4] en 1855, chez le *Dianthus barbatus*, puis par Rocen [5] en 1927 chez les *Tunica*, *Saponaria* et *Dianthus*, semble bien être la carac-

téristique des Dianthées et ne pas se retrouver chez les autres Silénoïdées, ni chez les Alsinoïdées ([6]).

La tribu des Dianthées, en plus des caractères classiques qui lui sont reconnus, aurait ainsi, en propre, des particularités embryogéniques précises. Cependant, il ne faut accorder à ces diverses singularités qu'une importance relative; elles n'intéressent en rien les lois essentielles du développement, d'après lesquelles les Caryophyllacées examinées jusqu'ici entrent toutes dans la deuxième période du système embryogénique.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

([1]) *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 709 et 895; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 71, 1924, p. 590.

([2]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 206, 1936, p. 1404.

([3]) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 111.

([4]) *Ann. Sc. nat. Bot.*, 4e série, 4, 1855, p. 88, *pl.* XV.

([5]) *Zur Embryologie der Centrosperm.*, in *Diss.*, Uppsala, 1927.

([6]) Voir *Comptes rendus*, 205, 1938, p. 353; 221, 1945, p. 41 et 320; 225, 1947, p. 588; 228, 1949, p. 336; *J. Bot.*, 37, 1950, p. 197 et *Proc. Nat. Inst. Sc.*, India, 18, 1952, p. 363.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'isoleucine, facteur de rythmisme chez* Aspergillus niger *Van Tieghem.* Note (*) de M. **Stephan Jerebzoff**, transmise par M. Henri Gaussen.

Chez *Aspergillus niger* cultivé à 24°C et à l'obscurité, l'apport de 0,25 à 2.10^{-3}M/l d'isoleucine dans un milieu de composition connue provoque la manifestation d'un rythme endogène de zonations, à période de 7 jours et demi. La leucine, la norleucine, la valine, la norvaline ou la thréonine sont incapables de remplacer l'action de l'isoleucine.

Au cours d'essais antérieurs menés en conditions physiques externes uniformes, j'ai d'abord montré que l'apport dans un milieu connu d'un ou de plusieurs facteurs présents dans l'extrait de levure Difco et, plus spécialement dans sa fraction dite « basique », provoque la manifestation d'un rythme journalier endogène chez *Monilia fructicola.* La même réaction, mais faible et inconstante, est produite chez ce champignon lorsqu'on remplace la fraction « basique » de l'extrait par une combinaison de 14 acides aminés dans les proportions mêmes où ils y sont contenus [(2), (3)]. Par contre, de belles zonations, sous un rythme interne de 4 jours, apparaissent toujours chez *Aspergillus ochraceus* si la même combinaison d'acides aminés est ajoutée dans l'extrait de pomme de terre gélosé (4).

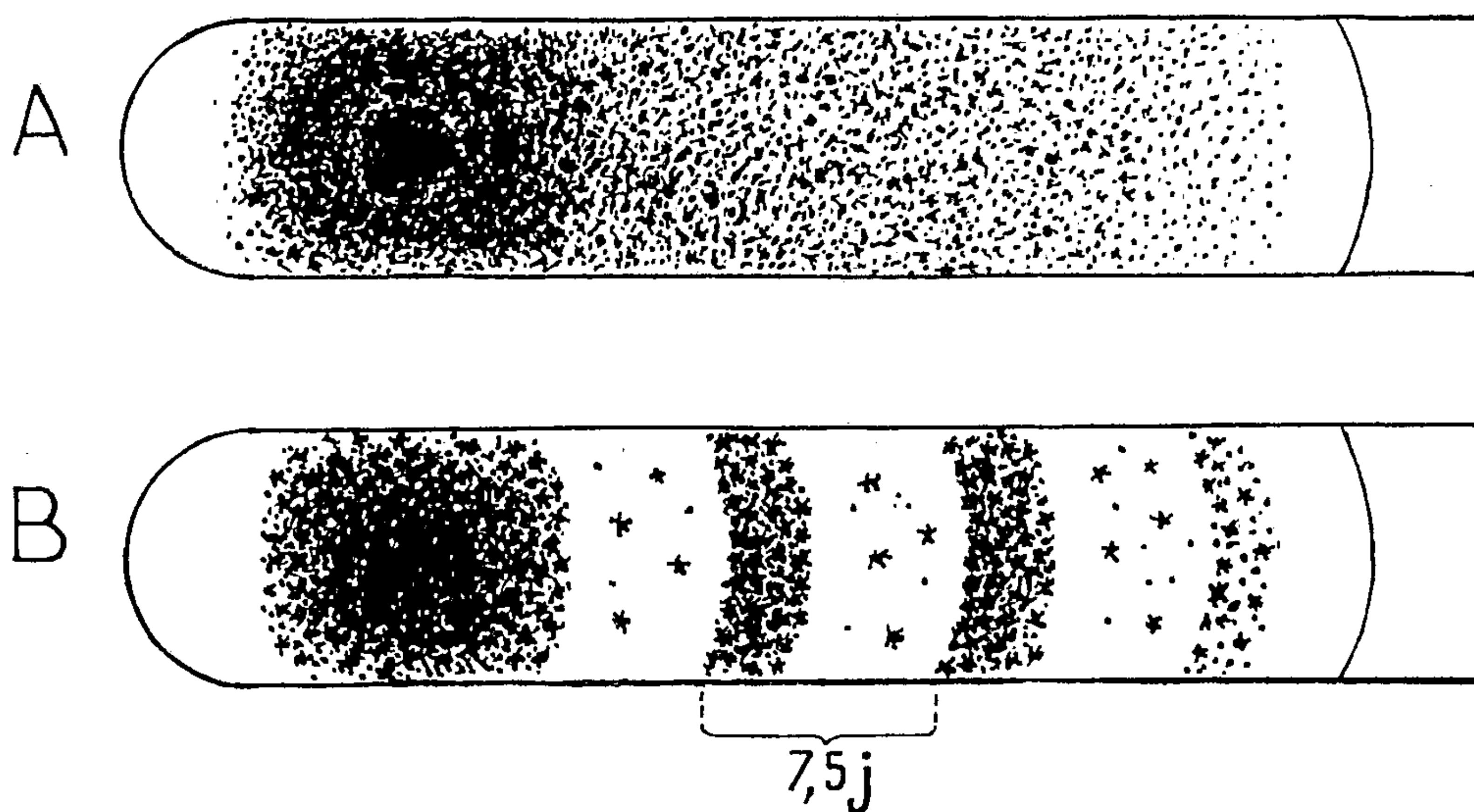
Poursuivant la recherche des facteurs actifs de l'extrait de levure, j'ai choisi comme test dans les présents essais *Aspergillus niger* Van Tieghem, chez lequel, à ma connaissance, aucun rythme endogène de zonations n'a été décelé jusqu'à présent. Depuis Munk (5), ce champignon est connu pour élaborer un tapis abondant et régulier de spores à l'obscurité et à température uniforme et pour présenter des zonations de bandes fertiles et stériles, à raison d'une par jour, en alternances journalières de lumière-obscurité et de haute et basse température si les écarts sont d'au moins 10°C.

En premier lieu, j'ai éprouvé l'action des facteurs éclairement et température sur *A. niger*, souche n° 521 du Muséum d'Histoire naturelle de Paris, cultivé dans différents milieux et ai pu confirmer les réactions établies par Munk. J'ai ensuite choisi pour la suite de l'expérimentation un milieu de base qui contient en grammes par litre d'eau bidistillée : tartrate neutre d'ammonium, 0,25; nitrate d'ammonium, 0,25; phosphate monopotassique, 1,0; sulfate de magnésium, 0,1; glucose, 5,0 et gélose, 17,0. En ajoutant alors à ce substrat un mélange des acides aminés suivants (en g/l) : acide L (—)-aspartique, 0,255; L (+)-arginine nitrate, 0,040; DL-isoleucine, 0,145; DL-méthionine, 0,040; L (—)-phénylalanine, 0,110 et DL-tryptophane, 0,044, j'ai constaté qu'un rythme *endogène* de zonations apparaît à 24°C et à l'obscurité. Lorsque ces mêmes corps, aux doses indiquées, sont fournis isolément, seule l'*isoleucine* se montre active et produit les zonations.

Par la suite, j'ai essayé, d'une part, de préciser l'activité de l'isoleucine, d'autre part, de voir si des corps à structure très proche de l'isoleucine, ou qui participent à sa synthèse chez plusieurs microorganismes, comme la thréonine ([6]), sont capables ou non de provoquer des zonations chez *A. niger*.

Le milieu de base était ou non enrichi avec 0,062, 0,125, 0,25, 0,5, 1,2 et 4.10^{-3} M/l de DL-isoleucine, L (—)-leucine, DL-norleucine, DL-valine, DL-norvaline ou DL-thréonine, et les cultures maintenues pendant un mois à 24°C et à l'obscurité. Les résultats suivants ont été obtenus.

Dans tous les cas la croissance et la sporulation sont très satisfaisantes, légèrement augmentées avec des doses croissantes d'acides aminés. Sur milieu de base, aucune zonation n'apparaît (*fig.* A).



Réaction d'*Aspergillus niger* après un mois de culture. Sur milieu de base (A); sur le même milieu, plus $0,25.10^{-3}$ M/l d'isoleucine (B).

En présence d'isoleucine de 0,25 à 1.10^{-3} M/l les cultures présentent successivement, du point d'ensemencement vers la périphérie, une plage uniforme de spores correspondant à 5 jours de croissance en surface suivie de plages stériles et fertiles régulièrement alternées. La distance entre les zonations correspond à 7 jours et demi de croissance en surface (*fig.* B). Si des doses de 0,125 ou 2.10^{-3} M/l sont ajoutées, les mêmes zonations, mais bien moins différenciées, apparaissent. Enfin un tapis pratiquement uniforme de spores couvre la surface des cultures recevant 0,062 ou 4.10^{-3} M/l d'isoleucine.

Au contraire, la leucine, la norleucine, la valine, la norvaline ou la thréonine, et quelles que soient les doses utilisées, se montrent inactives. Ici un tapis uniforme de spores, analogue à celui du témoin, se développe. L'incapacité de ces corps à remplacer l'isoleucine est à rapprocher des

résultats de Gray et Hendlin où un phénomène de chlorose provoqué par l'*o*-méthylthréonine, est levé par l'apport d'isoleucine, mais non de leucine, norleucine, thréonine ou valine chez différentes plantes supérieures telles que le blé et le haricot, alors que chez *Euglena gracilis* cette même action de l'isoleucine peut être entièrement ou partiellement remplacée par l'apport de leucine ou de norleucine, mais non par celui de thréonine ou de valine (1).

Il ressort de ces faits que :

1° Comme chez *Alternaria tenuis* (3) et *Aspergillus ochraceus* (4), un rythme endogène de zonations a été produit par simple modification du milieu nutritif chez un nouvel organisme, *A. niger*, connu jusqu'ici pour ne présenter que des rythmes exogènes de zonations;

2° L'apport d'isoleucine dans un milieu nutritif connu suffit à provoquer la formation de zonations chez *A. niger* en l'absence de toute excitation physique;

3° la période du rythme endogène ainsi produit est longue, de 7 jours et demi. Par ce fait, le cas d'*A. niger* peut être comparé avec celui d'*A. ochraceus* déjà cité (4);

4° L'isoleucine apparaît active pour des doses comprises entre 0,1 et 2.10^{-3} M/l environ;

5° La leucine et la norleucine, isomères de l'isoleucine, s'avèrent incapables de provoquer la manifestation du rythme endogène de zonations chez *A. niger*, dans les conditions expérimentales utilisées. Il en est de même lorsque l'isoleucine est remplacée par la valine, la norvaline ou la thréonine.

On peut donc conclure que l'isoleucine joue le rôle d'un facteur de rythmisme interne chez *A. niger*, cultivé en conditions physiques externes uniformes.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) R. A. GRAY et D. HENDLIN, *Plant Physiol.*, 37, 1962, p. 223-227.

(2) S. JEREBZOFF, *Bull. Soc. Fr. Physiol. vég.*, 6, 1960, p. 94-96.

(3) S. JEREBZOFF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 163.

(4) S. JEREBZOFF, *Thèse Sciences*, Toulouse, 1961.

(5) M. MUNK, *Centralbl. Bakt. Abt.*, Abt. II, 32, 1912, p. 353-375.

(6) H. E. UMBARGER, in *Amino Acid Metabolism*, W. J. Mac Elroy et H. G. GLASS, Baltimore, U. S. A., 1955; cité par (1).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Au cours de la plupart de nos investigations, faut-il ou non tenir compte des enseignements de Pasteur ?* Note (*) de M. **François Nysterakis**, transmise par M. Henri Gaussen.

Certains des inhibiteurs de la germination et de la croissance, décelés dans le jus de tomate sont dus à l'intervention des microorganismes apportés par des manipulations non aseptiques.

J'ai signalé ([3]) que lorsque les graines sont mises, par les procédés classiques, en contact avec le jus d'un fruit, ou au contraire aseptiquement, avec les cellules vivantes du péricarpe, elles donnent des réactions opposées. Dans le premier cas, nous obtenons des faits en faveur des inhibiteurs diffusibles, dans le second, nous trouvons des résultats inverses. Le but de ce travail était, surtout, d'apporter des preuves concrètes montrant que l'asepsie doit être respectée au cours de l'*extraction et de la détection* de certains facteurs agissant sur la germination et la « croissance ». En voici pour le moment une seule qui me paraît hautement concluante.

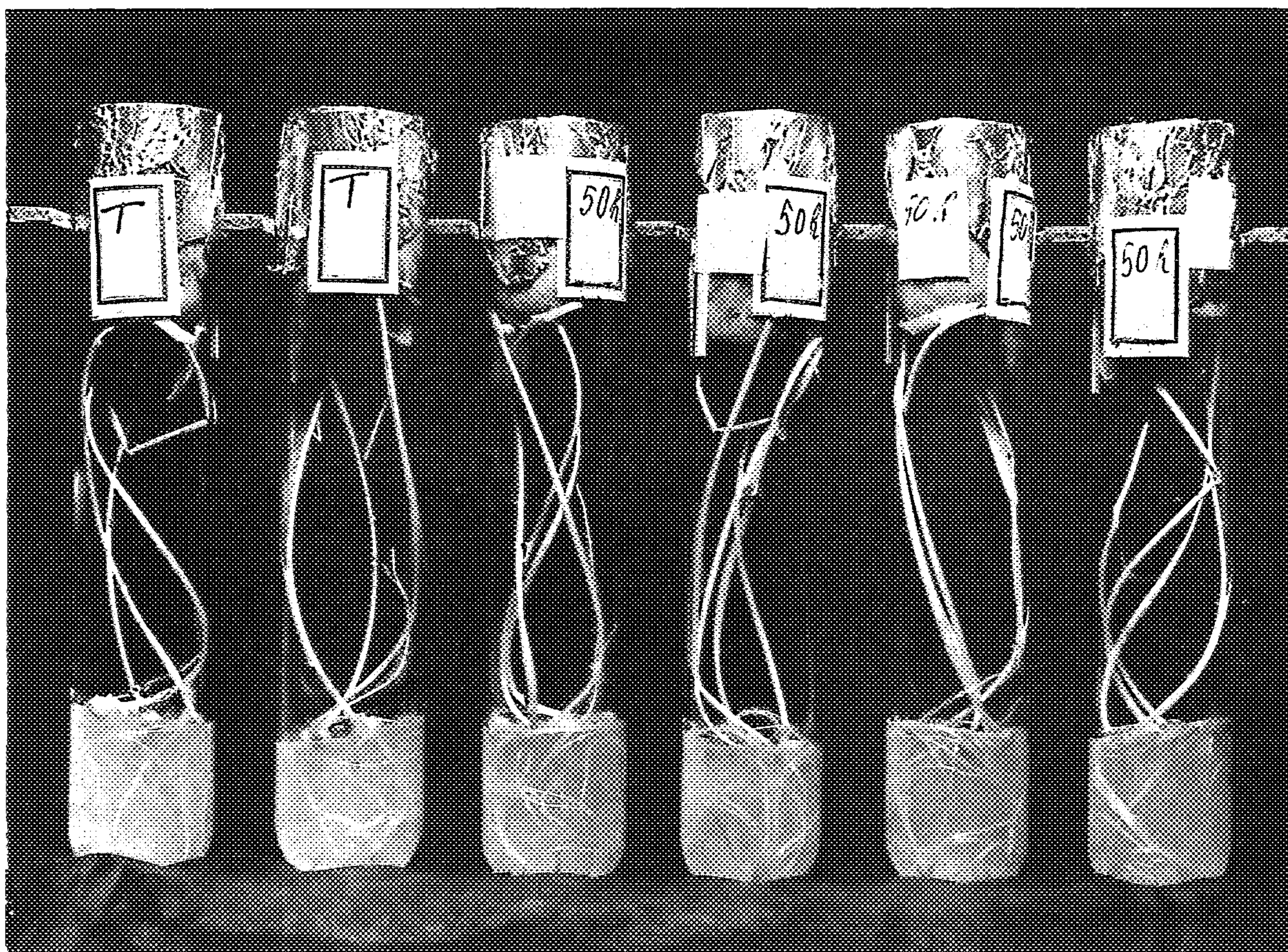
Les recherches d'Evenari ([1]), de Konis ([2]), etc. sur les inhibiteurs de germination sont toujours d'actualité. Leur mérite est d'avoir envisagé pratiquement toutes les hypothèses avancées et d'avoir utilisé des méthodes *toujours considérées comme sûres*, avant de conclure à l'existence des inhibiteurs dans le jus de tomate, jouant le rôle des blastokolines. De plus, ces auteurs se sont servis de la technique du prétraitement qui, à mon avis, *présente des avantages certains* du fait qu'elle écarte les inconvénients inhérents au séjour des graines dans le jus, stérile ou non, tout le long de l'expérimentation. Ils ont ainsi établi : qu'un prétraitement de 2 h des diverses graines par le jus de tomate avant leur ensemencement dans les boîtes de Pétri + eau, retarde déjà la germination, de 50 h (même dilué au demi) l'inhibe irréversiblement. Dans le tableau I sont consignés quelques faits démonstratifs (Konis).

TABLEAU I.

Pour-cent de germination.

Graines prétraitées (Prétr.) par le jus de tomate pendant 2, 24 et 50 h puis ensemencées dans boîtes de Pétri + eau. Directement ensemencées : dans boîtes + eau (T); dans boîtes + jus de tomate (jus) (Konis).

	Blé.				Avoine.			
Prétr.	1 jour.	2 jours.	3 jours.	4 jours.	1 jour.	2 jours.	3 jours	4 jours.
2 h	4	54	66	80	2	20	22	32
24 h	0	26	–	46	24	28	–	34
50 h	0	0	0	0	0	0	–	0
T	18	78	90	90	54	90	90	90
Jus	0	0	0	0	0	0	0	0



Blé : Étoile de Choisy. Graines prétraitées : 50 h, à l'eau (T); au jus de tomate (50 h). Ensemencées ensuite sur eau gélosée : croissance 11[e] jour.

Pour le contrôle, j'ai repris la technique précipitée et, à de faibles différences près, trouvé les mêmes résultats.

Il en était autrement lorsque l'expérimentation a été entreprise sous conditions rigoureusement aseptiques. *Tous* accessoires et récipients sont stérilisés, à sec ou à l'autoclave; *toutes* les graines des diverses espèces étudiées et les fruits parfaitement mûrs de tomates, à l'alcool absolu. Les fruits épluchés, débarassés de leurs graines, sont stérilement écrasés au mortier sous cloche (ou à l'automixer). Les graines prétraitées (à *l'eau* stérile ou au *jus* ainsi obtenu) pendant 2, 4, 8, 16, 24 et 50 h (ou plus), sont ensemencées (23°C), soit dans des boîtes et des tubes + papier humecté ou encore dans du milieu de Knop au demi et eau bidistillée gélosés (1 %). L'asepsie du jus est contrôlée avant et après prétraitement des graines, à l'aide des milieux, à base d'extrait de farine et de malt *Difco*, de même celle des substratums à la fin de l'expérimentation. Seules les réactions reconnues ainsi valables sont retenues.

Sous ces conditions, le jus de tomate, *même non dilué*, n'a jamais provoqué une inhibition irréversible de la germination *ni une inhibition de quelque degré ou nature que ce soit.*

Le tableau II et la photo font ressortir quelques résultats concernant deux variétés de blé soumises au « contact-effet of inhibitor previous to germination ».

TABLEAU II.

Variété : hybride Bersée.

Graines prétraitées : 50 h dans eau (T); 50 h dans jus (Prét.). % germination et grandeur en millimètres de racines (R), coléoptiles (C), feuilles (F) de plantules développées sur trois substratums.

	Boîtes de Pétri + papier eau.					Tubes + Knop au demi gélosé.				Tubes + eau gélosée.			
	T.			Prét.		T.		Prét.		T.		Prét.	
Jours.	%.		mm.	%.	mm.	%.	mm.	%.	mm.	%.	mm.	%.	mm.
1	60		–	60	–	60	–	55	–	40	–	50	–
2	70	R :	15	70	20	80	10	75	10	90	8	80	12
		C :	7		7		5		7		5		5
3	70	R :	30	70	35	80	40	80	30	90	35	100	30
		C :	20		20		30		20		30		25
4	70	R :	50	70	60	80	50	80	60	90	60	100	60
		C :	40		45		40		50		40		50
5	70	R :	90	70	90	80	90	80	90	90	100	100	90
		C :	60		60		60		60		60		60
		F :	120		130		100		90		140		110

Nous avons ainsi, je crois, une réponse concrète au sujet d'une question fondamentale : quelle est la signification physiologique réelle des réactions des tests soumis à l'action des jus, forcément instables et labiles (et même de nombreux dosages à partir de tels jus) *extraits* sans précautions d'asepsie et expérimentés *après ou durant* plusieurs heures et *même plusieurs jours* ?

Nous trouvons ici que le plus puissant inhibiteur du jus de tomate et le plus correctement établi à l'aide des techniques classiques, résulte de l'intervention de microorganismes présents sur les fruits, graines et récipients. Le microscope et l'emploi des milieux appropriés permettent aisément de déceler leur présence. Il restait toutefois à établir qu'ils engendrent précisément dans le jus de tomate *des inhibiteurs* de la germination et de la croissance. Leur origine endogène et leur rôle physiologique, même contestés par moi, sont largement admis et stimulent, directement ou indirectement, une partie de la recherche actuelle.

Je ne dis évidemment pas que les divers jus et extraits stérilement étudiés, ne peuvent pas contenir des corps ou des facteurs défavorables ou favorables à la germination ou à la « croissance ». Je considère seulement qu'il est indispensable, avant d'aborder de tels sujets et en dépit des extrêmes complications que cela nécessite, de nous prémunir toujours des conséquences de la condition non aseptique du matériel utilisé.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) M. EVENARI et al., *Chron. botan.*, 7, n° 4, 1942, p. 149 et *The Bot. Rev.*, 15, n° 3, p. 153.

(2) E. KONIS, *Palest. J. of Bot.* (*Jérus. ser.*), 2, 1940-1942, p. 6.

(3) F. NYSTERAKIS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1064 et 256, 1963, p. 491.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les substances sécrétées par* Rhizopus nigricans *et* Fusarium vasinfectum *annulent l'inhibition de croissance de* Nectria galligena *provoquée par l'acide α-naphtalène-acétique*. Note (*) de Mme **Simonne Jerebzoff-Quintin**, transmise par M. Henri Gaussen.

L'acide α-naphtalène-acétique provoque l'inhibition de croissance de *N. galligena* aux doses de 1,5 à 3.10^{-4} M/l. Cette inhibition est levée par les extraits et milieux de culture de *R. nigricans* et *F. vasinfectum*. Les interactions de champignons, antérieurement établies, ne doivent pas être dues à la destruction de l'auxine par le système auxine-oxydase.

J. Berducou a montré que *N. galligena*, sensible à l'auxine, synthétise de l'acide indol-β-acétique (AIA) alors que *Nectria cinnabarinna* qui résiste lui à de fortes doses d'auxine, n'en fabrique pas ([1]). Par ailleurs, des souches de *R. nigricans* et *F. vasinfectum* qui résistent à des doses élevées d'AIA exogène, synthétiseraient de l'auxine en quantité appréciable [([3]), ([5])].

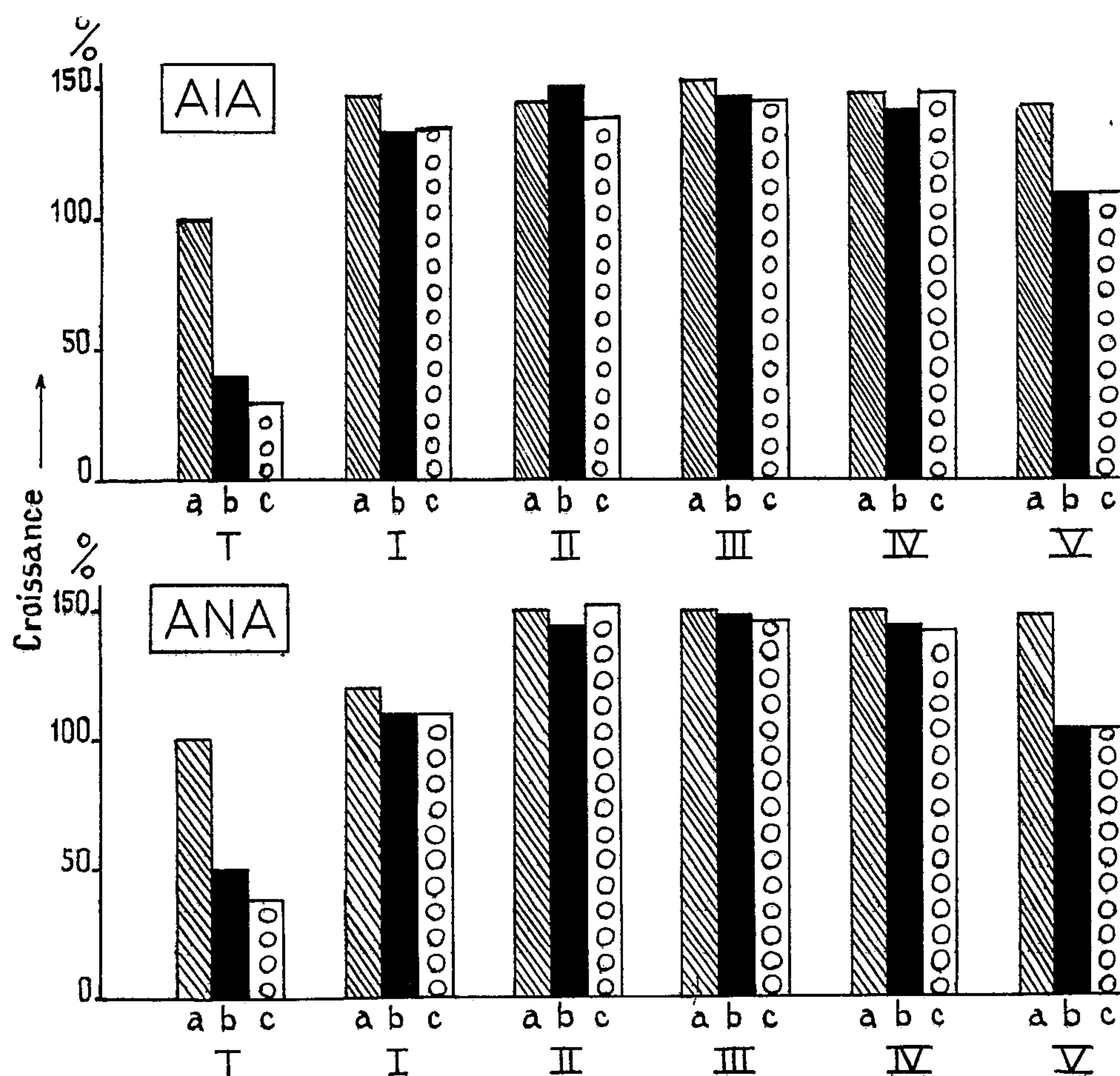
Dans l'étude des interactions d'organismes inégalement résistants à l'AIA exogène, j'ai démontré que les extraits de *R. nigricans* et de *F. vasinfectum*, ou leurs milieux de culture, lèvent l'inhibition de croissance de *N. galligena* provoquée par l'AIA. Cette levée d'inhibition était due à l'action de « métabolites antiauxines » présents dans ces extraits ou milieux, tels que biotine, certains acides organiques, etc. ([4]). Enfin, F. Nysterakis a pu montrer que la levée, par la biotine et d'autres composés, de l'inhibition de croissance due à l'AIA, ne résulterait pas d'une simple destruction de l'auxine ([6]). Aussi m'a-t-il paru utile de voir si des sécrétions de *R. nigricans* et de *F. vasinfectum*, dans le cas des interactions qui me préoccupent, n'agiraient pas éventuellement par l'intermédiaire des systèmes auxine-oxydase du test.

En conséquence et pour mieux comprendre ultérieurement l'action de l'auxine exogène à fortes doses dans la croissance des champignons, j'ai orienté ces recherches dans deux directions apparemment distinctes mais non sans liens étroits :

— Quelles sont les capacités de synthèse en AIA libre des souches de *R. nigricans* et *F. vasinfectum* que j'emploie ?

— Une autre auxine que l'AIA, telle que l'acide α-naphtalène acétique (ANA) qui ne serait pas détruite ou ne le serait que très lentement par le système auxine-oxydase peut-elle être justiciable de l'ensemble des faits que j'ai communiqué au sujet des organismes inégalement résistants à l'AIA ?

J'ai donc analysé en premier lieu, par chromatographie de partage sur papier, suivant la méthode de Sen et Léopold (7), les extraits de filaments et les milieux de culture de *R. nigricans* et de *F. vasinfectum*. J'ai alors constaté que les deux champignons synthétisent dans leurs filaments et sécrètent dans leurs milieux respectifs, de notables quantités d'AIA libre, résultats en accord avec ceux de Kögl et Kostermans (5) et Hirata (3).



Croissance de *N. galligena* sur milieu de base (T) en présence d'AIA ou d'ANA aux doses de 0, 1,5 et 3.10^{-4} M/l (*a*, *b*, *c*) et lorsqu'on ajoute en plus : 0,1 mg/l de biotine (I); 0,24 mg/l d'extrait de filaments de *R. nigricans* (II); le milieu sur lequel s'est développé *R. nigricans* (III); 0,27 mg/l d'extrait de filaments de *F. vasinfectum* (IV); le milieu sur lequel s'est développé *F. vasinfectum* (V).

J'ai utilisé ensuite ANA comme nouvelle auxine dans les interactions sus-mentionnées. Comme dans les expériences antérieures (4), étaient fournis au milieu de base habituel, et dans des proportions croissantes, d'une part les extraits de filaments de *R. nigricans* (0,24 à 2,4 mg/l) ou de *F. vasinfectum* (0,27 à 2,7 mg/l), d'autre part chacun des milieux sur lesquels se sont développés les deux champignons en question. Dans d'autres séries 0,1 mg/l de biotine pure était ajoutée. Chacune des séries

constituées recevait ensuite ou non, soit 1,5 à 3.10^{-4} M/l d'AIA, soit 1,5 à 3.10^{-4} M/l d'AIA. Puis *N. galligena* était ensemencé. La figure indique les valeurs de croissance exprimées en pour-cent par rapport au témoin (T = 100 : sans extrait et sans AIA ni ANA).

Ces essais montrent que :

1° Au même titre que AIA, et à des concentrations sensiblement égales, l'ANA provoque l'inhibition de croissance de *N. galligena*. Ces résultats sont en accord avec ceux de Crowdy qui utilisait des doses voisines de 6.10^{-4} M/l d'ANA ([2]).

2° Les extraits de filaments de *R. nigricans*, comme ceux de *F. vasinfectum*, aussi bien que les milieux de culture sur lesquels s'étaient développés ces deux champignons, lèvent entièrement l'inhibition de croissance due à l'ANA.

3° La biotine, substance synthétisée et sécrétée par *R. nigricans* lève aussi l'inhibition de croissance due à l'ANA.

Il résulte des données ici établies que dans le cadre des interactions étudiées et au même titre que dans l'antagonisme auxine-biotine ([6]), les substances émises par *F. vasinfectum* ou *R. nigricans* n'agissent pas sur la levée d'inhibition en accroissant la destruction de l'auxine à l'aide du système auxine-oxydase dans les cellules du test.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

([1]) J. BERDUCOU, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 367.

([2]) S. H. CROWDY, *Ann. Rept. Agr. Hort. Research Sta, Long Ashton, Bristol*, 1947, p. 158-163.

([3]) S. HIRATA, *Miyazaki Daigaku Nôgakubû Kenkyff Jik"*, 3, 1958, p. 46-52.

([4]) S. JEREBZOFF-QUINTIN, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2122; 248, 1959, p. 1389 et 250, 1960, p. 1718.

([5]) F. KÖGL et D. G. F. R. KOSTERMANS, *Physiol. Chem. Hoppe Seyler's*, 228, 1934, p. 113-121.

([6]) F. NYSTERAKIS, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1056 et 252, 1961, p. 785.

([7]) S. P. SEN et A. C. LÉOPOLD, *Physiol. Plantarum*, 7, 1954, p. 98-108.

PHYTOGÉNÉTIQUE. — *Sur l'influence du mode d'association des gènes sur les propriétés de certains hétérocaryotes du* Podospora anserina. Note (*) de Mlle **Denise Marcou**, présentée par M. Roger Heim.

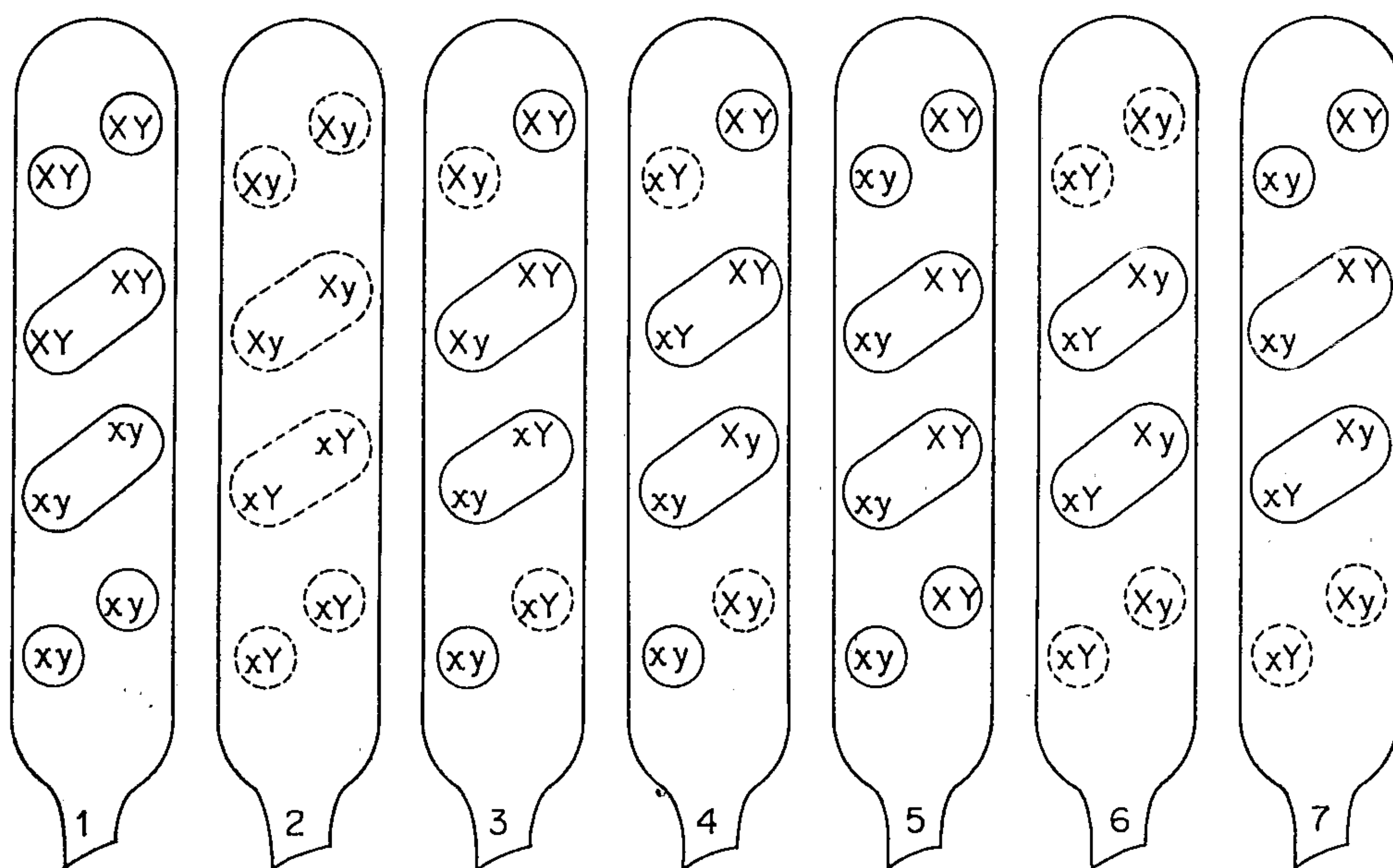
Le mutant *tigré* du *Podospora anserina* a été isolé par voie végétative d'un thalle maintenu pendant plus d'un an sur milieu inhibiteur de Tavlitzki ([1]). Il fournit un mycélium aérien abondant, sa vitesse de croissance est réduite, et le pigment est disposé en arcs concentriques, discontinus et très rapprochés. Les souches *tigré* fructifient lentement en donnant de gros périthèces très riches en asques.

La descendance du croisement *sauvage* × *tigré*, très polymorphe, montre de nombreuses anomalies, parfois visibles dans les asques. Les spores uninucléées ne fournissent que deux types de souches, *sauvage* ou *tigré*; certains asques ne contiennent que trois spores normales au lieu de quatre ou trois spores normales et une seule spore uninucléée. Les spores binucléées fournissent de nombreux types mycéliens dont un type très pauvre et toujours autostérile. L'analyse génétique de toutes ces souches permet une interprétation claire de l'ensemble de ces résultats : la figure 1 schématise cette interprétation. La souche *tigré* (xy) diffère de la souche *sauvage* (XY) par deux gènes. Les couples Xx et Yy pouvant être pré- ou post-réduits ([2]), on devrait aboutir à sept types d'asques; mais les spores Xy ou xY ne se formant pas, certains asques sont incomplets (*fig.* 1 : 3, 4, 6 et 7) et l'un des types manque même complètement (*fig.* 1 : 2). Les gènes x et y se comportent donc comme des gènes létaux. La descendance des hétérocaryotes $XY + xY$ et $XY + Xy$, constituée par un mélange d'asques à quatre spores et d'asques incomplets à deux spores, permet de mesurer les fréquences de post-réduction des couples Xx et Yy : respectivement 0,88 et 0,83.

Dans le croisement *tigré* × *sauvage*, l'un des types d'asques pré-réduits pour Xx et Yy étant absent (*fig.* 1 : 2), la relation entre ces couples a été établie en comparant les fréquences des types 5, 6 et 7, post-réduits pour les deux couples. Le type 5 a même fréquence que le type 6; le type 7 même fréquence que les types 5 et 6 réunis. Xx et Yy ségrégent donc indépendamment. L'un et l'autre sont également indépendants des couples + — et Pp.

La situation qui vient d'être décrite est curieuse à deux égards. Le parent *tigré* (xy) est viable et vigoureux malgré la présence dans ses noyaux de deux gènes létaux. Les hétérocaryotes $xy + XY$ et $xY + Xy$, de même génotype global, présentent des phénotypes très différents. Les premiers, très vigoureux, sont plus fertiles que la souche sauvage. Les seconds, où les gènes létaux sont portés par des noyaux différents, développent très peu d'hyphes aériennes, sont peu pigmentés et toujours autostériles.

Les thalles $Xy + xY$ montre de plus une évolution très curieuse. Après avoir recouvert toute la surface du milieu, ils montrent quelques jours plus tard des points répartis au hasard où la pigmentation devient intense et la densité des hyphes beaucoup plus forte. La taille et surtout le nombre de ces points augmente rapidement. On peut en trouver plusieurs centaines sur une même boîte de Pétri. Si les types nucléaires originels sont l'un + et l'autre —, des périthèces se forment à leur surface alors que le reste du mycélium demeure stérile. De petits semis prélevés



Types d'asques obtenus dans le croisement *sauvage* × *tigré* ($XY \times xy$). Les images 1 et 2 correspondent à une double préréduction; les images 5, 6 et 7, à une double post-réduction; les images 3 et 4, à une préréduction pour l'un des couples et à une post-réduction pour l'autre. La présentation des asques sous forme d'asques anormaux à six spores (deux spores uninucléées dans chaque demi-asque) permet de figurer les résultats correspondant à toutes les spores uninucléées possibles. Les ascospores, qui ne se forment pas, sont figurées en pointillé.

sur ces zones pigmentées conduisent à de nouveaux thalles généralement monocaryotiques dont les noyaux ne sont ni xY, ni Xy. Il s'agit, soit de noyaux XY, soit de noyaux xy, les uns et les autres pouvant être + ou —. A la formation de chaque périthèce participe au moins l'un des types nucléaires néoformés. L'analyse de très nombreux « points de mutations » est conforme à l'idée que chacun d'eux correspond à un événement particulier. Le broyage de thalles originellement $Xy + xY$ à divers stades de leur évolution, suivi d'un étalement des filaments ainsi isolés, confirme les observations précédentes. Au départ, les nouveaux thalles sont presque tous hétérocaryotiques; ultérieurement, cette catégorie disparaît complètement pour faire place aux quatre types génétiques nouveaux dont les fréquences respectives sont alors sensiblement égales.

Si les phénomènes de ségrégation observés dans la descendance du croisement originel $XY \times xy$ s'accordent avec l'idée que x et y sont des gènes létaux, cette hypothèse, sous sa forme la plus simple, rend difficilement compte de plusieurs des observations faites : récolte à partir d'une souche sauvage du double mutant xy originel, viabilité et vigueur de celui-ci, létalité se manifestant uniquement par l'absence des spores xY et Xy. On rendrait compte au contraire de l'ensemble de ces faits en admettant que x et y correspondent, non pas à des gènes, mais à une translocation réciproque. S'il en est ainsi, le fort pourcentage de post-réduction et l'indépendance des couples Xx et Yy impliqueraient que cette translocation intéresse des extrémités de chromosomes différents.

Les types nucléaires nouveaux, qui apparaissent avec une fréquence élevée au cours de l'évolution des hétérocaryotes $Xy + xY$, se présentent comme des recombinaisons entre les types nucléaires originels et ils constituent la totalité des recombinaisons possibles. Si l'on tient compte de faits analogues connus chez d'autres Ascomycètes [(3), (4)] et des Basidiomycètes [(5), (6)], on peut admettre que les noyaux néoformés résultent de fusions nucléaires suivies d'haploïdisations. L'utilisation de chromosomes marqués permettra de vérifier et de préciser l'ensemble de ces hypothèses.

Ce point résolu, des problèmes importants demeureront posés. Dans l'hétérocaryote $xY + Xy$, l'effet létal des gènes x et y ou, dans l'hypothèse d'une translocation réciproque, des chromosomes remaniés ne peut être totalement compensé par l'intermédiaire du cytoplasme. Les différences relevées entre les hétérocaryotes $xy + XY$ et $xY + Xy$ indiquent que la réalisation d'un phénotype ne dépend pas uniquement du génotype global, mais également de la manière dont les gènes sont associés dans les noyaux : chacun des noyaux présente ainsi une certaine unité fonctionnelle.

(*) Séance du 17 décembre 1963.

(1) J. Tavlitzki, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2341.

(2) G. Rizet et C. Engelman, *Rev. Cyt. et Biol. vég.*, 11, 1949, p. 201.

(3) G. Pontecorvo, *Ann. Rev. Microb.*, 10, 1956, p. 393.

(4) G. Pontecorvo et Kafer, *Adv. in Genetics*, 9, 1958, p. 71.

(5) L. K. Crowe, *Heredity*, 15, 1960, p. 397.

(6) M. Gans et N. Prud'homme, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1895.

PHYTOGÉNÉTIQUE. — *Sur les modalités d'expression de gènes pouvant conduire à une incompatibilité cytoplasmique chez le Champignon* Podospora anserina. Note (*) de M. **Jean Bernet**, présentée par M. Roger Heim.

L'incompatibilité cytoplasmique entre souches portant les gènes non allèles *C* et *D* se traduit par une autoincompatibilité lorsque ces gènes sont associés dans un même noyau. Chaque souche *Cd*, *cD* ou *CD* peut, dans un même milieu, se présenter sous deux phénotypes stables; on sait provoquer l'apparition du deuxième phénotype; le retour au phénotype normal peut être obtenu immédiatement par un changement de milieu.

Chez les champignons, l'incompatibilité cytoplasmique se manifeste soit entre souches génétiquement différentes au niveau des anastomoses [(1), (2), (3)], soit sous forme d'autoincompatibilité. Dans le cas du *Pestalozzia annulata* où ce dernier type a été décrit (4), le déterminisme génétique est inconnu. Mais il est possible de réaliser des situations apparemment similaires où le phénomène est sous la dépendance de gènes définis. C'est le cas de l'incompatibilité que nous avons récemment décrite chez le *Podospora* et qui est contrôlée par les gènes non allèles *C* et *D* (5) : en effet, il est possible d'obtenir des souches *CD* où ces gènes sont portés par un même noyau et d'étudier l'évolution de ces souches dans des conditions variées.

Le matériel utilisé est constitué par les quatre types de descendants du croisement *Cd* × *cD* : les types parentaux *Cd* et *cD* et les recombinants *cd* et *CD*. On sait que dans les premiers les gènes *C* et *D* contrôlent la synthèse de facteurs cytoplasmiques spécifiques; on sait également que les souches *cd*, sans morphisme décelable, permettent la migration de ces facteurs (*loc. cit.*). Quant aux ascospores *CD* elles germent normalement malgré leur auto-incompatibilité potentielle : c'est le caractère différé du phénomène, même dans les conditions normales de culture, qui rend possible l'étude des souches qui y conduisent.

A 23°, sur moût de maïs liquide en chambre à huile (3), la croissance des thalles *CD* est normale pendant 13 h environ, puis elle s'arrête presque complètement. Si, avant 10 h de croissance, on fractionne les thalles en hyphes ou en articles isolés, la croissance normale se poursuit et la même opération peut être répétée à plusieurs reprises en donnant toujours les mêmes résultats. Dans ces conditions, la létalité ne se manifeste pas.

Après 13 h, c'est-à-dire dès que la croissance des thalles *CD* est presque totalement arrêtée, les hyphes se cloisonnent abondamment jusqu'aux extrémités apicales délimitant de très nombreux articles. La plupart d'entre eux meurt, selon un processus déjà décrit (3), au bout de temps variables. D'autres, apparemment intacts, émettent de nouvelles ramifications. Ils peuvent constituer le point de départ de nouveaux thalles à vitesse de croissance presque toujours réduite, chez lesquels la létalité

apparaît au bout de temps beaucoup plus dispersés (4 à 25 h) que chez les thalles originels et concerne une fraction plus ou moins importante des articles selon les cas.

Qu'il provienne d'une ascospore ou d'un article épargné par l'auto-incompatibilité, un thalle *CD* peut au cours de sa croissance être anastomosé avec des hyphes *Cd* ou *cD*. Un barrage n'apparaît qu'au contact de filaments *cD* : le phénotype originel des thalles *CD* est donc uniquement *C*. La manifestation du gène *D* n'apparaît que plus tard : la dispersion dans les létalités observées et le comportement variable des articles traduit l'hétérogénéité déjà soulignée ([5]) de sa manifestation.

Parmi les articles *CD* issus des thalles originels et qui échappent à la létalité, certains, toujours issus d'articles très courts, sont d'un type particulier. Ils donnent naissance à des thalles à phénotype stable et à croissance normale et continue. Anastomosés avec des hyphes *Cd* ou *cD*, ils ne donnent lieu à la production d'aucun barrage. Ils se comportent comme des thalles *cd*; tout se passe comme si les gènes *C* et *D* présents dans chacun des noyaux avaient été « désamorcés » et ne fonctionnaient plus.

L'équivalent des thalles présentant ce nouveau phénotype peut d'ailleurs être obtenu à partir d'articles ne contenant que l'un des gènes *C* ou *D*. Si l'on anastomose à température élevée un microthalle *Cd* et un microthalle *cD*, les confrontations restent longtemps compatibles. Les facteurs cytoplasmiques C et D migrent dans l'un et l'autre des thalles et si l'on ramène ces cultures à basse température, la létalité s'étend largement sur les deux souches jusqu'à 3 et 4 000 μ du point de contact. Dans cette zone, quelques rares articles *Cd* et *cD* échappent également à la mort et après isolement peuvent donner de nouveaux thalles dont la croissance faible au départ devient bientôt normale. Tous les thalles ainsi obtenus à partir d'article *cD* ne fournissent aucun barrage lorsqu'on les anastomose avec des hyphes *Cd*; certains de ceux obtenus à partir d'articles *Cd* se comportent de même lorsqu'on les confronte avec des filaments *cD*. De nouveau, les gènes *C* ou les gènes *D* paraissent avoir été « désamorcés ».

Ces « désamorçages » ne correspondent pas à des mutations. Dès que les thalles sont transportés, de la goutte pendante où ils se développent, sur le même milieu gélosé, le phénotype normal réapparaît. Cette réapparition est générale; quasi immédiate en ce qui concerne le gène *C* des thalles modifiés *Cd* et *CD* ou le gène *D* des thalles modifiés *cD*, retardée en ce qui concerne le gène *D* des thalles *CD*. Dans ce dernier cas, la manifestation du gène *D* s'effectue régulièrement après 35 h de croissance sur le nouveau milieu et conduit à une auto-incompatibilité de même forme que celle précédemment décrite.

Ce qui paraît se présenter comme un désamorçage des gènes *C* et *D* dans ces expériences, n'est pas l'équivalent d'une absence totale de fonctionnement. En effet ces thalles modifiés, *Cd*, *cD* ou *CD* ont des propriétés

différentes des thalles *cd*. Alors que ceux-ci permettent à la suite d'anastomoses la migration des facteurs cytoplasmiques C ou D ([5]), les thalles *CD* modifiés ne permettent plus cette migration. Les thalles modifiés *Cd* permettent la migration du facteur D, mais pas celle du facteur C; c'est l'inverse pour les thalles modifiés *cD*.

Plusieurs notions intéressantes se dégagent de l'ensemble de ces observations.

— Pour les souches *CD* potentiellement auto-incompatibles, la létalité est toujours différée; de telles souches manifestent tout d'abord le phénotype correspondant à l'un des gènes seulement (*C*). L'action du second gène, *D*, conduit, à un moment précis, à une diminution de la vitesse de croissance. L'effet létal qui correspond à l'intéraction entre ces deux gènes n'intéresse presque jamais la totalité des articles et se produit au bout de temps très variés. Cette hétérogénéïté dans l'expression du gène *D* a déjà été signalée ([5]).

— Chaque souche *Cd*, *cD* ou *CD* peut se présenter dans un même milieu sous deux phénotypes différents et stables. Le premier correspond à l'activité normale des gènes *C* et *D*, le second à des états différents, mais qui ne correspondent pas à l'inactivation de ces gènes. La modification qui conduit au second phénotype paraît être de même nature pour chacune des souches *Cd*, *cD* et *CD*. Un changement de milieu suffit à provoquer le retour au phénotype normal originel; le déterminisme précis de ce phénomène est encore inconnu.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) L. Garnjobst et J. Wilson, *Proc. Acad. Sc. Wash.*, 42, 1956, p. 613.

(2) J. Wilson, L. Garnjobst et E. Tatum, *Amer. J. Bot.*, 48, 1961, p. 299.

(3) J. Beisson-Schecroun, *Thèse Sciences*, Paris, 1962.

(4) J. Chevaugeon et Nguyen van Huong, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4183.

(5) J. Bernet, *Ann. Sc. Nat. Bot.* (sous presse).

(*Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S.,*
et Laboratoire de Botanique
de l'École Nationale Supérieure Agronomique de Grignon.)

MORPHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur le rôle des organes axiaux dans la différenciation de la ptérylie spinale de l'embryon de Poulet* [1]. Note de M. **Philippe Sengel** et Mme **Madeleine Kieny**, présentée par M. Robert Courrier.

Après l'excision d'un tronçon de tube neural et de chorde dorsale, la zone cutanée située au-dessus de la région opérée ne forme pas de germes plumaires. L'implantation d'un fragment de tube neural, de chorde dorsale ou de myosclérotomes dans la paroi ventrale entraîne la différenciation d'un champ plumaire surnuméraire.

Les plumes ne sont ni distribuées au hasard ni réparties uniformément sur la peau, mais sont très régulièrement ordonnées selon un arrangement ou « patron » (*pattern*) caractéristique de l'espèce. Chez le Poulet, on distingue aisément trois types d'organisation tégumentaire : 1° les champs plumaires ou *ptérylies*, où les plumes (*pennæ*) sont disposées en rangs très serrés; 2° les aires nues ou *aptéries*; 3° les zones de jonction entre certaines des ptérylies, où les plumes (*plumæ*) sont irrégulièrement espacées et plantées sans ordre apparent.

Si, chez l'embryon de Poulet, le déterminisme de la différenciation du germe plumaire en tant qu'organe individuel est maintenant bien connu [2], le problème de la formation du patron plumaire dans son ensemble n'a pas encore été résolu.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Face dorsale d'un embryon de 9 jours, présentant au niveau des épaules une aptérie transversale totale qui interrompt la ptérylie spinale sur une longueur de 2,5 mm. Cet embryon a subi, au stade de 20 somites, l'excision d'un tronçon de tube neural et de chorde compris entre le 16e somite et le niveau approximatif du 22e somite. (G × 4,8.)

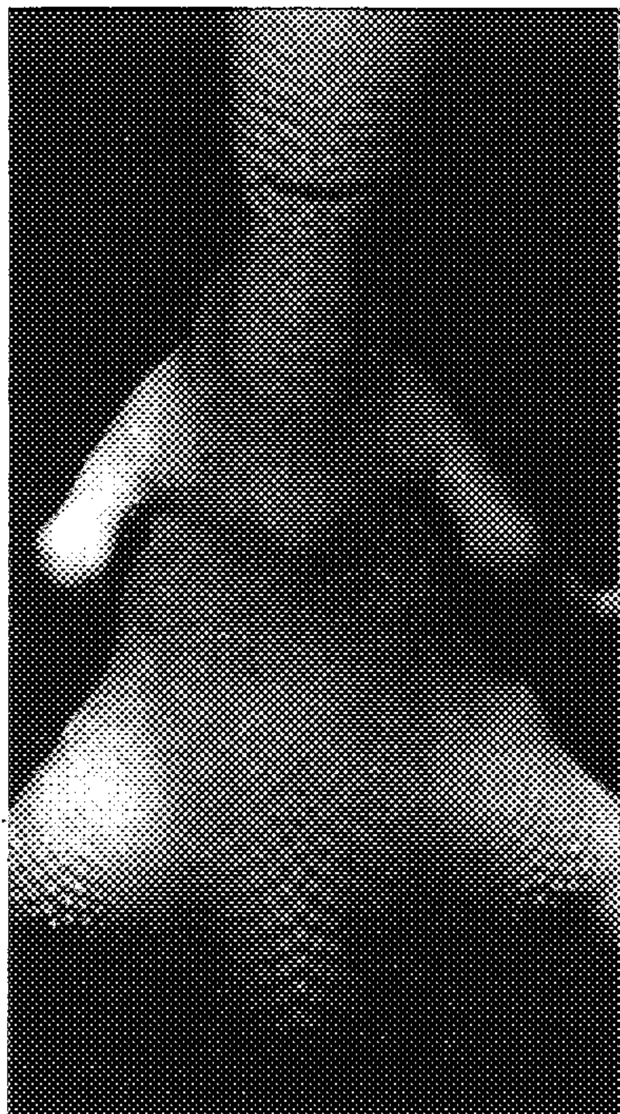
Fig. 2. — Le même embryon, éclairci et coloré au bleu de toluidine, présente une lacune vertébrale de 2,5 mm de long. Celle-ci est décalée longitudinalement par rapport à l'aptérie dorsale en raison vraisemblablement des déplacements relatifs de la peau et du squelette axial au cours du développement. (G × 4,8.)

Fig. 3. — Autre exemple d'aptérie transversale totale dans la région cervicale dorsale d'un embryon de 14 jours, ayant subi, au stade de 16 somites, l'excision d'un tronçon de tube neural et de chorde de 1 mm de long en arrière du 13e somite. On distingue, en avant de l'aptérie, les follicules plumaires de la ptérylie spinale céphalique; en arrière, la ptérylie spinale thoracique reprend au niveau scapulaire. (G × 5,4.)

Fig. 4. — Face ventrale d'un embryon normal de 11 jours. L'aptérie médioventrale est bordée à droite et à gauche par les deux ptérylies ventrales; celles-ci sont séparées des ptérylies pectorales par les zones de jonction (aptéries partielles) latéroventrales droite et gauche. (G × 4,8.)

Fig. 5. — Face ventrale d'un embryon de 11 jours présentant un champ plumaire supplémentaire induit dans l'aptérie médioventrale par un greffon de tube neural de 7 jours. Une partie du greffon fait une saillie qui porte quelques petits germes plumaires. En avant, se trouvent une douzaine de longs germes disposés apparemment sans ordre. En arc de cercle devant cette touffe, on distingue un ensemble de germes très régulièrement alignés sur trois rangées principales. (G × 4,8.)

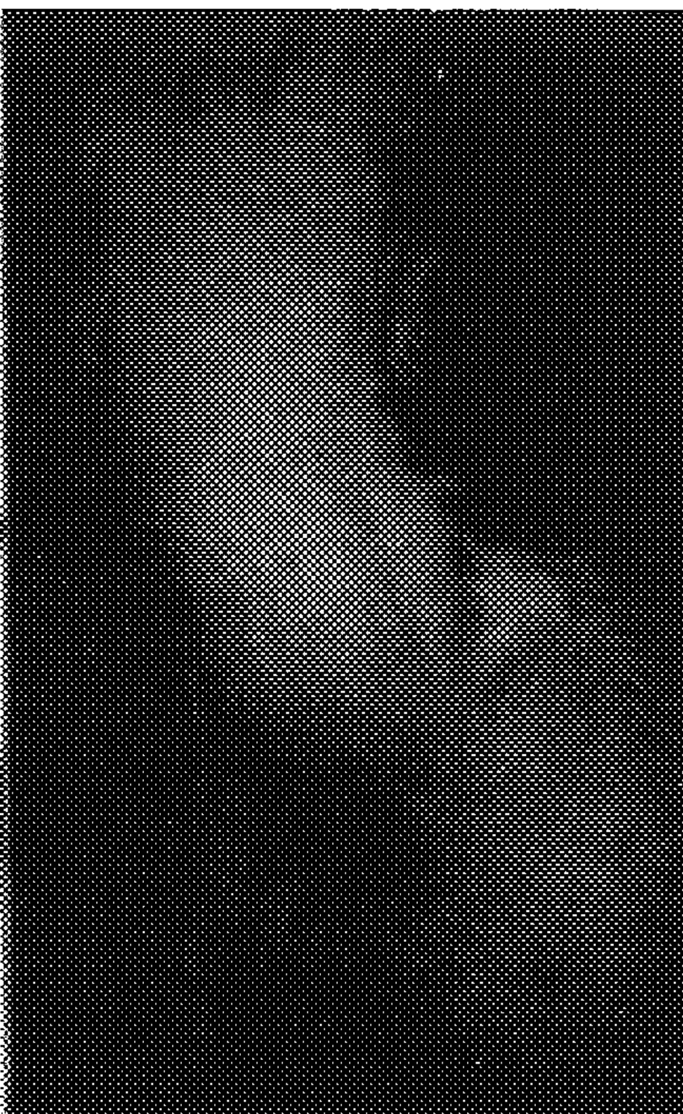
1.

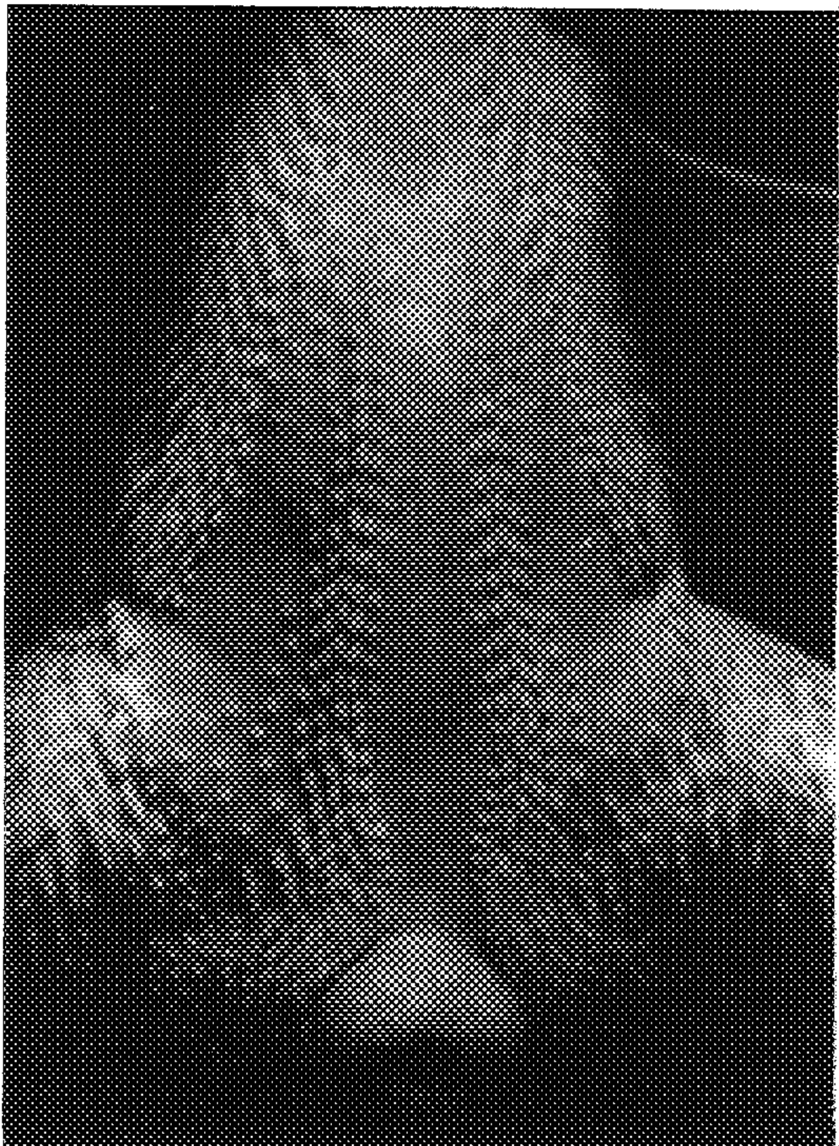


2.

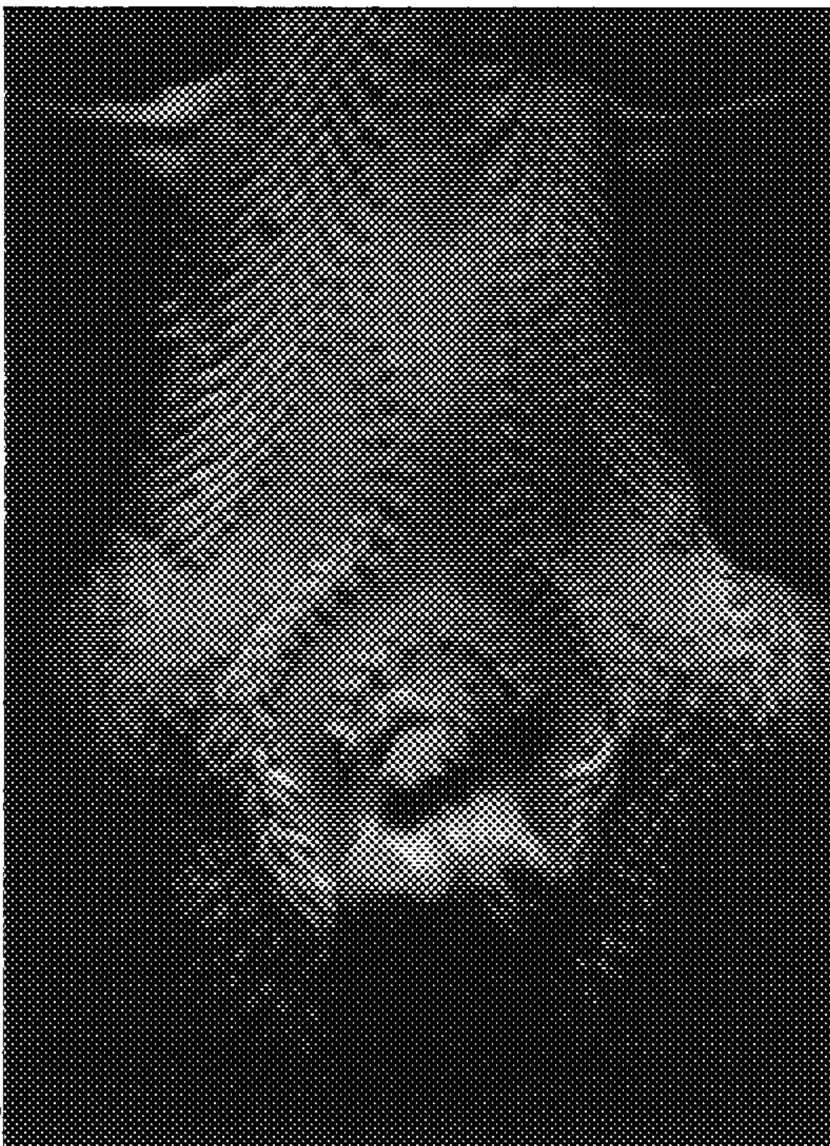


3.





4.



5.

Au cours du 7e jour d'incubation, la ptérylie spinale, qui s'étend dorsalement de la base de la tête à la queue, débute par l'apparition, dans la région lombaire, d'une rangée médiodorsale de germes plumaires, dans la région thoracique, d'une paire de rangées paramédianes, dont chacun des éléments se forme au-dessus de chacun des myotomes [cela est le cas aussi chez l'embryon de Canard ([3])]. Par ailleurs la culture *in vitro* de fragments de peau dorsale indifférenciée a permis de montrer que le tube neural embryonnaire et l'extrait de cerveau de Poulet contiennent un facteur chimique capable de déclencher la différenciation des germes plumaires ([4]).

Ce résultat et la relation topographique existant entre la métamérie et la localisation des premiers germes plumaires nous ont incités à éprouver l'action du tube neural et des organes axiaux sur la différenciation de la ptérylie spinale. Nous avons réalisé deux types d'interventions.

1. *Excision d'un tronçon du tube neural et de la chorde dorsale.* — Pratiquée sur des embryons de 48 h d'incubation, cette opération entraîne la non-différenciation du squelette vertébral sur une longueur correspondant au segment excisé ([5]). On observe, dans la peau recouvrant la zone opérée, des perturbations plus ou moins importantes de la ptérylie spinale selon l'étendue de la lacune vertébrale. Dans les cas extrêmes (15 cas), il se forme une véritable *aptérie* qui occupe toute la largeur du dos et dont la longueur est grossièrement proportionnelle à celle de la lacune vertébrale (*fig.* 1, 2 et 3). Dans d'autres cas, en particulier lorsque cette dernière est de faible longueur, la ptérylie spinale est tantôt excessivement étroite et ne compte qu'un petit nombre de rangées longitudinales (3 cas), tantôt de largeur normale, mais interrompue, en son centre ou sur l'un de ses bords, par une aptérie partielle (6 cas). Enfin, dans le cas où, malgré l'absence d'un certain nombre de vertèbres, la lacune vertébrale est inexistante par suite du tassement général de l'embryon, la ptérylie spinale est continue, mais le nombre de ses rangées transversales est réduit (3 cas).

Dans cinq cas, nous avons excisé un tronçon de tube neural seul sans toucher la chorde dorsale. Malgré la différenciation, dans ces conditions ([5]), de la partie ventrale des vertèbres dans le segment opéré, nous avons obtenu, chez trois embryons, une aptérie transversale totale et, chez un embryon, une aptérie locale médiane; le 5e embryon ne présentait pas d'aptérie dans sa ptérylie spinale.

Il est donc clair que l'absence d'un segment du tube neural et des structures axiales squelettiques et musculaires dorsales se répercute, au niveau de la peau, par la non-différenciation d'une portion de la ptérylie spinale qui correspond au segment axial déficient.

2. *Greffe d'un fragment d'organe axial (tube neural, chorde dorsale ou myosclérotomes) et d'organe témoin non axial (foie, poumon, mésonéphros, tube digestif, cartilage métatarsien) dans le territoire présomptif du tégument*

ventral. — La face ventrale de l'embryon de Poulet de 11 jours est occupée par quatre ptérylies séparées l'une de l'autre par trois aptéries (*fig.* 4). L'implantation, pratiquée à deux jours d'incubation, consiste à placer le greffon au contact du territoire présomptif de l'une de ces aptéries. Les greffons ont été prélevés sur des embryons de 3 à 7 jours d'incubation. Fixé dans la somatopleure, le greffon est bientôt recouvert en partie ou entièrement par l'épiderme. Sept à onze jours après l'opération, on le retrouve dans la paroi latérale ou ventrale de l'hôte où il forme une bosse facilement reconnaissable.

Chez 57 embryons sur 68 hôtes récupérés, les greffons d'organes axiaux, à quelque stade qu'ils aient été prélevés, ont induit un champ plumaire supplémentaire situé soit dans une aptérie (*fig.* 5), soit en partie dans une aptérie et mordant partiellement sur la ptérylie voisine. A l'intérieur du champ plumaire supplémentaire, les germes plumaires, dont le nombre peut atteindre la cinquantaine, sont souvent disposés très régulièrement selon un dessin qui rappelle une véritable *ptérylie*. Par exemple, certains champs surnuméraires, induits par un fragment de tube neural lombaire, présentent un caractère de ptérylie spinale lombaire : germes plumaires de type médiodorsal flanqués d'une paire de papilles filoplumaires.

Aucun des greffons d'organes non axiaux (16 cas) n'a induit de germes plumaires supplémentaires. Leur effet se limite à des distorsions ou des inhibitions partielles des ptérylies sous lesquelles ils sont logés.

Le tube neural, la chorde dorsale et les myosclérotomes sont donc capables de provoquer la différenciation d'un champ plumaire dans une région qui normalement ne forme pas de plumes.

Ces résultats soulèvent de nombreuses questions. Nous mentionnerons simplement celles-ci : Les organes axiaux agissent-ils sur la peau par l'entremise d'une substance chimique diffusible ou contribuent-ils à la différenciation plumaire par un apport cellulaire (crête neurale, par exemple) ? Dans cette deuxième hypothèse, l'aptérie produite par l'excision d'un tronçon du tube neural est-elle due à une déficience ou à une malformation cutanée consécutive à l'intervention [*cf.* Giroud et coll. ([6])] ? L'induction d'une ptérylie supplémentaire par un greffon d'organe axial est-elle spécifique et la ptérylie induite est-elle spinale ? Cette induction est-elle la somme d'autant d'inductions élémentaires que le greffon comporte de métamères ? Ou, au contraire, la peau compétente répond-elle au stimulus inducteur selon un patron qu'elle recèle à l'état latent ?

Quoi qu'il en soit, ces premiers résultats montrent que le tube neural, la chorde dorsale et les myosclérotomes jouent un rôle morphogène dans la différenciation de la ptérylie spinale. L'arrangement des germes plumaires dans le champ surnuméraire induit suggère que ces organes inducteurs déterminent la mise en place d'une série d'éléments ordonnée selon un patron défini.

(1) Ces recherches ont été effectuées en partie au laboratoire de *Developmental Biology* de l'Institut Rockefeller, New York. P. Sengel a bénéficié, pour ce travail, d'une bourse Sophie Fricke de l'Institut Rockefeller attribuée par l'Académie des Sciences.

(2) P. SENGEL, *Ann. Sc. nat. Zool.*, 20, 1958, p. 431-514.

(3) H. U. KOECKE et O. KUHN, *Z. Morph. Ökol. Tiere*, 50, 1962, p. 651-686.

(4) P. SENGEL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 924 et *Arch. Anat. Histol. Embryol. norm. exp.*, 44, 1961, p. 215-239.

(5) G. STRUDEL, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1725 et *Arch. Anat. microsc. Morph. exp.*, 44, 1955, p. 209-235.

(6) A. GIROUD, M. MARTINET et J. LEFEBVRES-BOISSELOT, *Arch. Anat. Histol. Embryol. norm. exp.*, 43, 1960, p. 201-216.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)

PSYCHOPHARMACOLOGIE. — *Action de la nicotine sur le conditionnement à la réaction d'évitement chez le Rat.* Note (*) de MM. **Daniel Bovet**, **Giorgio Bignami** et **Francesco Robustelli**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration de nicotine facilite chez le Rat l'acquisition de la réaction conditionnée d'évitement dans la cage de Warner.

Dans le cadre de recherches sur les agents susceptibles de faciliter l'établissement des formes élémentaires du conditionnement, nous avons entrepris une étude systématique des effets de la nicotine sur le comportement du Rat. Les essais ont été effectués au moyen d'un dispositif automatique de programmation et d'enregistrement des réactions d'évitement dans la cage de Warner ([1]). Dans chaque expérience des rats Wistar mâles ont été randomisés à partir de portées considérées comme blocs. L'épreuve quotidienne, répétée 6 jours consécutifs, comporte 50 cycles de stimulation de 30 s; le stimulus conditionné (lumière) précède de 5 s le stimulus inconditionné (choc électrique de 5 mA dans la grille formant le fond de la cage) et prend fin avec le déplacement de l'animal de l'un à l'autre des compartiments.

Dans la première expérience, portant sur 40 rats, (*fig.* 1) les performances des animaux ayant reçu 0,20 et 1,00 mg/kg de nicotine se montrent significativement supérieures ([2]) à celles des animaux témoins, tant que dure le traitement. Dans la deuxième expérience, portant sur 24 animaux, (*fig.* 2, tableau I) la différence qui apparaît entre les courbes de conditionnement des groupes témoin et traité par 0,2 mg par kilogramme de nicotine se traduit par un écart significatif ([3]) entre les sommes des réponses conditionnées pendant les 6 jours du traitement. La même expérience, répétée dans des conditions un peu différentes, et sur un lot d'animaux dont les témoins n'ont présenté qu'un niveau relativement peu élevé de conditionnement, a également permis de mettre en évidence un effet statistiquement significatif ([3]) de la nicotine.

		Critère représenté par neuf réponses conditionnées dans une succession de 10 cycles.	
	Moyenne (%) et écart standard de la moyenne des réponses conditionnées.	Nombre de rats atteignant le critère.	Nombre moyen d'essais nécessaires pour atteindre le critère (*).
Témoins	39,0 ± 5,7	8 sur 12	219,2
Nicotine (0,2 mg/kg par jour s. c.)	55,0 ± 6,1	11 sur 12	147,9

(*) Une valeur de 300 (50 cycles × 6 jours) a été arbitrairement attribuée aux rats n'ayant pas atteint le critère à la fin de l'essai.

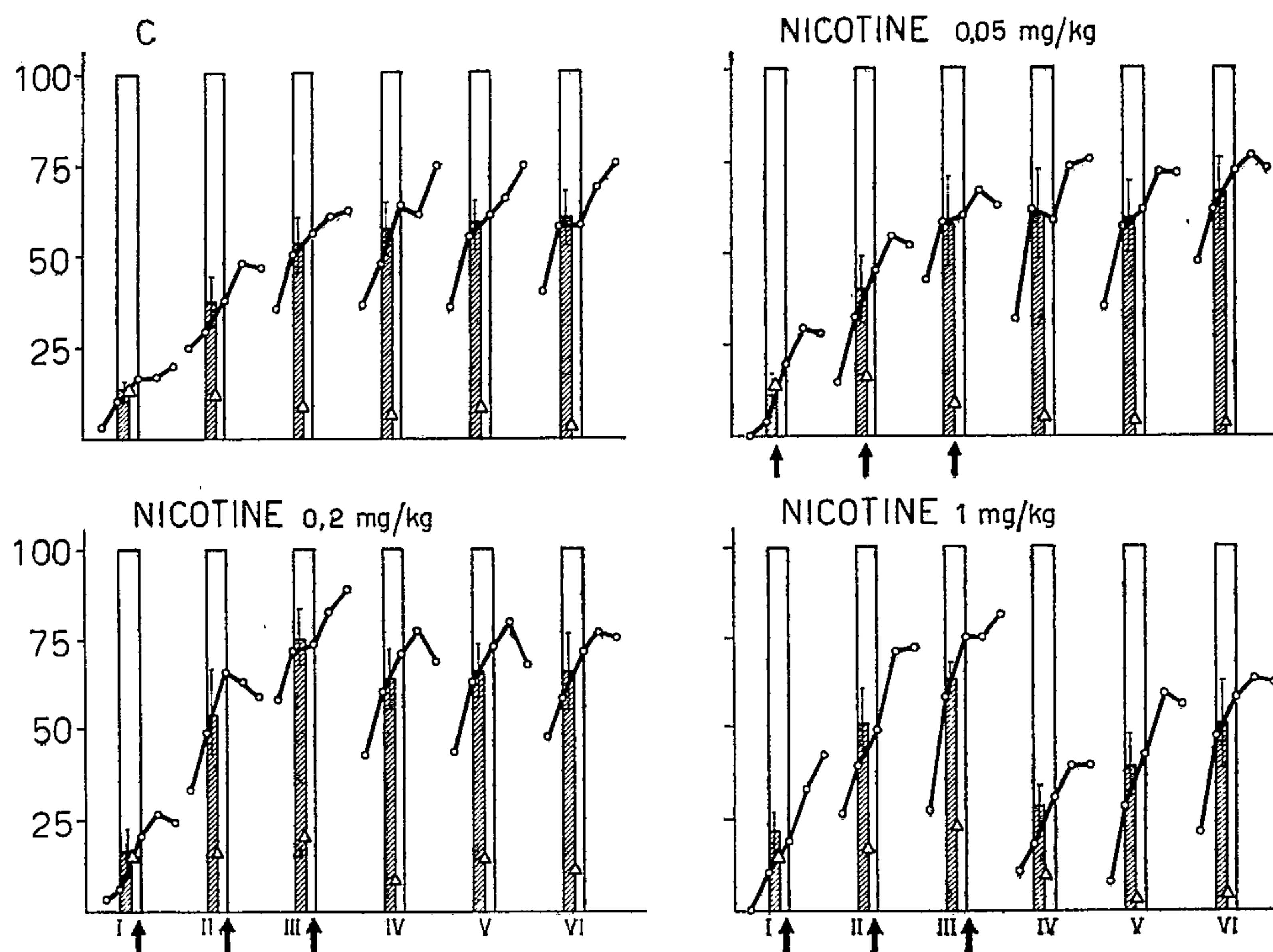


Fig. 1. — Expérience n° I. Action de la nicotine s. c. 10-15 mn avant l'épreuve les trois premiers jours. Pour chacune des six épreuves quotidiennes (I-VI), les colonnes hachurées indiquent les pourcentages des réponses conditionnées, avec les écarts standard de la moyenne; les colonnes blanches indiquent l'ensemble des réactions inconditionnées et conditionnées; les triangles blancs montrent le pour-cent des cycles comportant une ou plusieurs réponses additionnelles. Une série distincte de courbes (°---°) correspond par ailleurs aux pourcentages des réponses conditionnées au cours des 5 périodes de 10 cycles constituant chaque épreuve quotidienne. C, témoins.

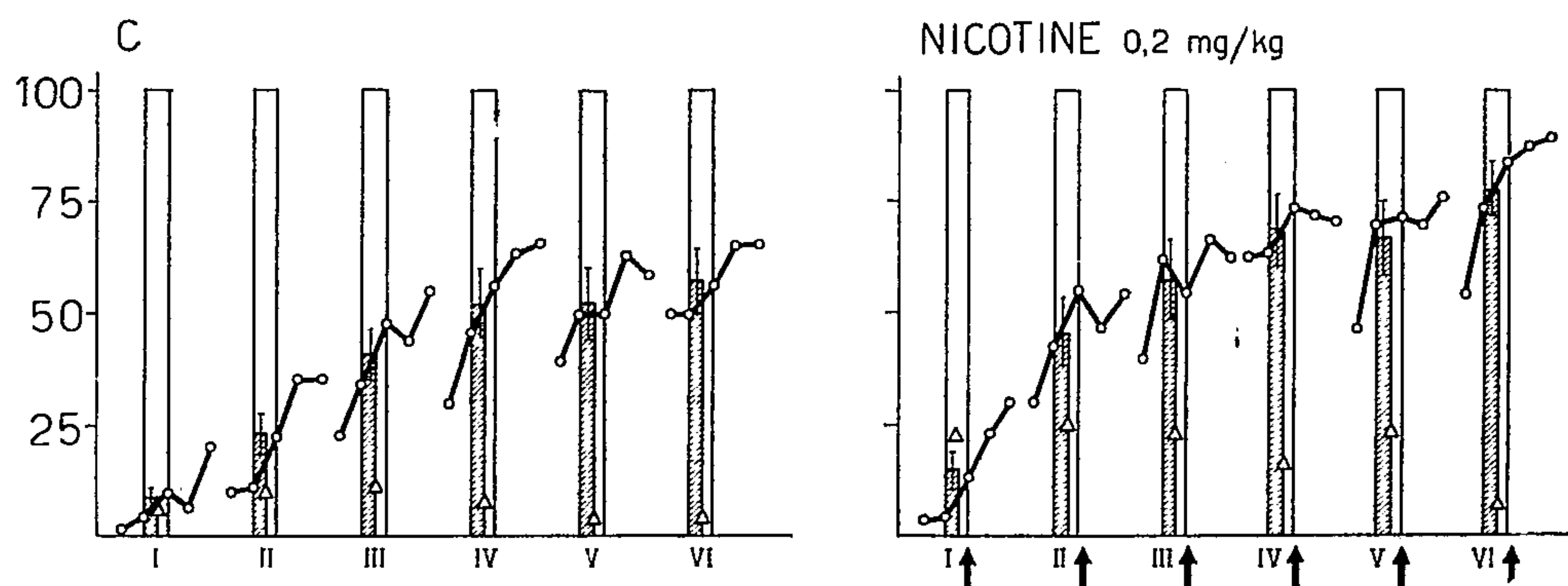


Fig. 2. — Expérience n° II. Action de la nicotine administrée pendant toute la durée de l'essai.

En ce qui concerne les données de la littérature [4], des résultats le plus souvent négatifs ont été rapportés sur l'effet de la nicotine, tant dans le labyrinthe [5] que dans les épreuves de discrimination [6]. Les résultats que nous avons nous-mêmes observés confirment par contre les expériences

de Lucomskaja [7] qui, utilisant dans des conditions expérimentales différentes un conditionnement d'évitement a rapporté une accélération de la formation des réflexes conditionnés. Les résultats obtenus avec la nicotine peuvent être rapprochés des observations qui, dans un domaine très différent, nous ont récemment permis de reconnaître l'action exercée sur le conditionnement par la thyroxine administrée aux rats normaux ou hypothyroïdiens [8]. Il apparaît qu'une certaine convergence peut être notée entre ces résultats et l'observation clinique.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) D. Bovet, G. L. Gatti et M. Frank, *Sc. Repts. Ist. Super. Sanità*, 1, 1961, p. 127; D. Bovet, G. L. Gatti, J. Pecori-Giraldi et M. Frank, *in* E. Rothlin (Ed.), *Neuro-Psychopharmacology*, Elsevier, Amsterdam, 2, 1961, p. 146.

(2) Analyse de variance et test de Duncan : $p < 0,05$. Pour le gain d'efficacité par le recours aux blocs randomisés : $p < 0,05$.

(3) Test de Student sur les moyennes des réponses conditionnées : $p < 0,01$.

(4) *Cf.* les revues générales de H. L. Munn, *Handbook of Psychological Research on the Rat*, Houghton Mifflin, Boston, 1950, et de H. Silvette, E. C. Hoff, P. S. Larson et H. B. Haag, *Pharmacol. Rev.*, 14, 1962, p. 137.

(5) D. I. Macht, W. Bloom et Giu Ching Ting, *Amer J. Physiol.*, 56, 1921, p. 264; J. M. Essenberg, *J. Psychol.*, 37, 1954, p. 291.

(6) J. Mercier et S. Dessaigne, *Ann. Pharm. Franç.*, 18, 1960, p. 502.

(7) N. J. Lucomskaja, *in* M. J. Michelson (Ed.), *Physiologitscheskaja Rol acetylcholina i isiskanije lekarstvennych veschestv*, Leningrad, 1957, p. 73.

(8) G. Bignami, *Rend. Ist. Super. Sanità*, 25, 1962, p. 165; D. Bovet, F. Bovet-Nitti, G. Bignami et O. Orsingher, *in* V. G. Foglia, C. F. Cori, L. F. Leloir et S. Ochoa (Eds.), *Perspectives in Biology*, Elsevier, Amsterdam, 1962, p. 210.

(*Istituto Superiore di Sanità, Rome, Service de Chimie Thérapeutique.*)

PHYSIOLOGIE. — *Le tropisme et l'action cardiotonique de la d-aldostérone peuvent être démontrés chez le Chien non anesthésié.* Note (*) de MM. **Auguste Loubatières** et **Antoine Sassine**, présentée par M. Robert Courrier.

Le tropisme de la *d*-aldostérone pour le cœur a été mis en évidence sur le Chien placé dans les conditions physiologiques, à l'aide de capteurs dynamométriques fixés sur le muscle cardiaque.

La *d*-aldostérone, forme active de l'aldostérone dans l'organisme, possède, *in vitro*, à des concentrations inférieures à la concentration de cette hormone dans le sang humain normal, une action inotrope positive et protectrice contre l'installation de la fatigue sur le *muscle papillaire isolé* du cœur du Chat ([1]).

De même, chez le *Chien anesthésié*, la *d*-aldostérone administrée par voie veineuse périphérique possède un tropisme cardiaque qui se manifeste par l'augmentation du tonus systolique myocardique ([2]).

Nous avons pensé que le phénomène aurait une signification plus physiologique s'il était possible de mettre en évidence le tropisme cardiaque de la *d*-aldostérone sur le *Chien éveillé.*

Dans ce but, au cours d'un premier temps opératoire aseptique, nous avons ouvert la paroi thoracique et le sac péricardique de l'animal. Ensuite un arc dynamométrique porteur d'une jauge à fil résistant a été fixé sur la paroi du ventricule droit du chien. Les variations éventuelles de température étaient compensées. Les fils reliant l'arc à un connecteur extérieur fixé dans l'espace interscapulaire dorsal du chien étaient soigneusement isolés et introduits dans un canal sous-cutané latéro-thoracique. Le thorax était ensuite refermé.

Après réveil et dans les jours consécutifs à l'intervention chirurgicale, l'animal était capable de mener une vie normale.

Il était alors aisé en reliant le connecteur à un bloc préamplificateur-enregistreur éprouvés et stables d'enregistrer avec une grande précision les variations de la force contractile du ventricule droit.

C'est dans ces conditions que les effets de la *d*-aldostérone ont été étudiés 24 h après l'intervention ainsi que les jours suivants. L'hormone a été injectée par voie veineuse à la dose de 1/25 de milligramme en tout, chez le chien de 15 kg en moyenne (soit à la dose de 0,0026 mg par kilogramme de poids).

Dix animaux ont été utilisés.

Nous avons observé que la force contractile du cœur s'élevait à la 15e minute avec un maximum (+ 15 % en moyenne) qui était atteint à la 40e minute et se prolongeait pendant plus de 2 h. La longueur des fibres cardiaques n'était pas sensiblement modifiée.

Nous avons également constaté l'apparition d'une arythmie cardiaque qui semble bien relever de l'action de la substance. La pression artérielle n'a pas subi de modification.

Ces observations permettent d'affirmer que, dans les conditions où nous nous sommes placés, et en l'absence d'anesthésique, la *d*-aldostérone injectée par voie veineuse périphérique possède chez le Chien un tropisme cardiaque évident et augmente la force contractile du myocarde.

De nombreux arguments permettent dès lors de se demander si la *d*-aldostérone ne joue pas un rôle dans le maintien du tonus normal du cœur et si les perturbations de l'excrétion de l'aldostérone qui ont été constatées dans l'insuffisance cardiaque humaine ne résultent pas de la mise en jeu de mécanismes régulateurs et compensateurs de cette insuffisance.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) A. LOUBATIÈRES et A. SASSINE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 374.

(2) A. LOUBATIÈRES, P. BOUYARD et A. SASSINE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1147.

(*Laboratoire de Physiologie appliquée et de Pharmacodynamie, Faculté de Médecine, Montpellier.*)

PHYSIOLOGIE. — *Recherches sur les actions extra-rénales de l'hormone antidiurétique. Effet de l'hormone sur les sécrétions digestives.* Note (*) de MM. **Antoine Baïsset** et **Paul Montastruc**, transmise par M. Henri Hermann.

La notion d'effecteurs extra-rénaux de l'hormone antidiurétique neuro-hypophysaire, qui se dégage d'un grand nombre de résultats expérimentaux *in vitro* et *in vivo* (1) nous a conduits à rechercher systématiquement l'influence de cette hormone sur les sécrétions digestives.

Cette étude a été menée chez le Chien anesthésié ou éveillé recevant suivant les cas de la vaso-pressine purifiée, de l'ocytocine de synthèse ou une préparation post-hypophysaire renfermant à la fois ocytocine et vaso-pressine.

L'hormone antidiurétique inhibe la sécrétion salivaire provoquée par stimulation électrique de la corde du tympan. Elle peut tarir la sécrétion pendant quelques minutes à des doses égales ou inférieures à une unité. En même temps qu'elle réduit le volume de la salive, la vaso-pressine en diminue la concentration électrolytique et en augmente la viscosité et la teneur en ptyaline.

L'hormone antidiurétique inhibe également la sécrétion gastrique. Cet effet a été étudié chez l'animal éveillé porteur d'une fistule gastrique, d'un petit estomac ou d'une petite poche excisée et énervée dont la sécrétion était provoquée par administration d'histamine ou d'insuline, par stimulus conditionnel ou par ingestion d'un repas. Des doses de vaso-pressine égales ou supérieures à une unité diminuent sensiblement le volume de la sécrétion, augmentent la concentration électrolytique du suc gastrique et réduisent son activité peptique.

Chez le Chien anesthésié l'hormone antidiurétique peut également inhiber la sécrétion pancréatique externe provoquée par injection intra-veineuse de sécrétine, administration intra-duodénale d'acide chlorhydrique ou stimulation du vague thoracique. Chez le Chien éveillé, elle réduit la sécrétion pancréatique après ingestion d'un repas. Les doses égales ou supérieures à deux unités réduisent notablement le volume de la sécrétion, elles augmentent légèrement la concentration du suc en électrolytes et le taux des enzymes.

Active sur les sécrétions salivaire, gastrique et pancréatique, la vaso-pressine s'est avérée par contre sans effet quantitatif et qualitatif sur les sécrétions biliaire et intestinale.

Elle est demeurée sans action sur la réabsorption de l'eau par la vésicule biliaire.

En conclusion, l'hormone antidiurétique est capable d'inhiber les sécrétions salivaire, gastrique, pancréatique, cet ordre correspondant à leur sensibilité respective à l'hormone. Les résultats acquis chez l'animal ont été retrouvés chez l'Homme.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) P. MONTASTRUC, *Les actions extra-rénales de l'hormone antidiurétique* (*XXIIe Congrès international des Sciences physiologiques, Proceedings*, 1962, p. 79-86).

(2) A. BAÏSSET et P. MONTASTRUC, *Archives des Sciences physiologiques*, 14, n° 4, 1960, p. 393-409.

(3) A. BAÏSSET, P. MONTASTRUC et M. PUJOL, *Path.-Biol.*, 10, nos 13-14 et 15-16, 1962, p. 1135-1146.

(*Laboratoire de Physiologie, Physiologie appliquée de la Faculté de Médecine de Toulouse.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Mise en évidence de cellules neurosécrétrices dans le ganglion sous-œsophagien, les ganglions thoraciques et abdominaux chez* Campodea (C.) remyi *Denis.* (*Diploures*, *Campodéidés*). Note (*) de M. **Camille Bareth**, transmise par M. Albert Vandel.

Des cellules neurosécrétrices existent dans tous les ganglions de *Campodea remyi*. Deux types principaux, fondés sur les affinités tinctoriales et les dimensions, ont été reconnus et décrits.

Nous avons poursuivi l'étude des cellules neurosécrétrices chez *Campodea remyi* Denis à l'aide des techniques déjà mentionnées [1].

Ganglion sous-œsophagien. — Les cellules neurosécrétrices se situent dans les régions dorsale et ventrale de l'écorce ganglionnaire.

1° *Cellules dorsales.* — Ce sont les plus aisément visibles par leurs dimensions et leur richesse en produit de neurosécrétion; elles ressemblent aux cellules que nous avons découvertes dans les lobes nucaux. Elles se rencontrent dans la moitié postérieure du ganglion; généralement au nombre de deux, elles occupent une position parasagittale. Ce sont de grandes cellules piriformes de 20 à 25 μ de long sur 8 à 10 μ de large, à cytoplasme abondant. Leurs noyaux, situés près du départ de l'axone, sont ovoïdes et de taille égale ou légèrement supérieure à celle des noyaux des neurones voisins; ils atteignent 7 à 8 μ dans leur plus grand axe. Leur chromatine, assez abondante, renferme un nucléole à contours variables de 1 μ de diamètre environ. Le produit de neurosécrétion est granuleux et se colore par la fuchsine paraldéhyde, le bleu Alcian et l'hématoxyline chromique. Quelques petites vacuoles sont disséminées çà et là. En dehors des cellules en activité il en existe d'autres, à grand cytoplasme qui sont dépourvues de tout produit de neurosécrétion. Le trajet des axones, rarement souligné par des granules de neurosécrétion, est difficilement repérable. Les axones se dirigent vers l'avant en s'incurvant dans la région ventrale du ganglion; à mi-hauteur de ce dernier ils obliquent vers les parois latérales. A ce niveau il existe vraisemblablement un cheminement vers l'avant et un autre vers l'arrière ainsi qu'en témoigne la présence de petites flaques de neurosécrétion. La destinée extraganglionnaire du produit de neurosécrétion n'a pu être suivie.

2° *Cellules ventrales.* — Elles sont moins grandes que les précédentes et se colorent surtout moins intensément. Ce sont des éléments ovales ou piriformes de 10 à 15 μ de long, à cytoplasme généralement peu développé. Leurs noyaux ronds ou ovales, de taille égale ou légèrement supérieure à celle des noyaux des neurones voisine, atteignent 6 à 8 μ dans leur plus grand axe et renferment une chromatine assez abondante avec un ou plus rarement deux nucléoles subsphériques de 1 μ de diamètre

environ. Le produit de neurosécrétion, finement granuleux, se colore en violet pâle par la fuchsine paraldéhyde; au bleu alcian et à l'hématoxyline chromique, la teinte n'est pas appréciable sur mes préparations.

Ganglions thoraciques. — Les cellules ressemblent assez par leur allure générale et leur faible affinité tinctoriale aux cellules neurosécrétrices ventrales du ganglion sous-œsophagien. Constantes et bien nettes dans les deux premiers ganglions, elles sont très réduites dans le troisième. Ce sont d'assez petites cellules de 8 à 14 μ de long sur 5 à 7 μ de large, généralement pauvres en cytoplasme. Leurs noyaux atteignent 6 à 7 μ dans leur plus grand axe et sont de taille voisine de celle des noyaux des neurones banaux. La chromatine est clairsemée et le nucléole paraît unique. Le produit de neurosécrétion est finement granuleux. La fuchsine paraldéhyde et le bleu Alcian le colorent faiblement, mais l'hématoxyline chromique ne donne qu'une teinte difficilement appréciable.

Ganglions abdominaux. — Il existe généralement une seule cellule dans la portion antérieure de chaque ganglion des six premières paires, mais il y en a deux ou trois dans chaque ganglion de la septième et dernière paire, ces cellules étant un peu plus grandes (20 μ) que les autres (15 μ). Leurs noyaux ronds ou ovales atteignent 7 à 8 μ dans leur plus grand axe et sont de taille légèrement supérieure à celle des noyaux des neurones voisins. La chromatine est clairsemée, un ou deux nucléoles subsphériques de 1 μ de diamètre environ sont présents. L'affinité tinctoriale du produit de neurosécrétion est faible vis-à-vis des colorants utilisés : à la fuchsine paraldéhyde il se montre finement granuleux, au bleu Alcian et à l'hématoxyline chromique il apparaît soit finement granuleux, soit réticulé sur fond pâle ou même en plages homogènes. De petites flaques de produit de neurosécrétion sont visibles dans les neuropiles ganglionnaires mais leur destinée n'a pu être précisée jusqu'ici.

En résumé, les cellules neurosécrétrices, présentes dans tous les ganglions de la chaîne nerveuse, se répartissent entre deux types au moins, caractérisés principalement par leurs dimensions et leurs affinités tinctoriales. Ces observations sont à rapprocher de celles faites notamment par Geldiay (²) sur *Blaberus craniifer* dans les ganglions thoraciques et abdominaux duquel il a reconnu trois types de cellules fondés sur la répartition et la taille des granules de neurosécrétion, ainsi que sur leurs affinités tinctoriales. Seule une étude expérimentale permettrait de connaître la nature exacte et le rôle des cellules histologiquement décelées.

(*) Séance du 2 janvier 1963.
(¹) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1792.
(²) S. Geldiay, *Biol. Bull.*, Lancaster, 117, 1959, p. 267-274.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences,*
30, rue Sainte-Catherine, Nancy.)

NUTRITION. — *Relation entre la consommation spontanée d'énergie et la rétentionaz otée chez le Rat en croissance.* Note (*) de MM. **Alain Rérat**, **Yves Henry** et **Raymond Jacquot**, présentée par M. Robert Courrier.

Les modalités d'alimentation séparée (un repas protéique offert en quantité limitée et un repas énergétique alloué *ad libitum*) permettent de prouver qu'il existe une relation constante entre la consommation spontanée de calories et l'intensité de la protéinogenèse, imposée à l'animal par la quantité et la nature de l'apport protidique.

L'usage d'une technique spéciale d'alimentation (distribution séparée de deux repas, l'un azoté, l'autre non azoté) a permis à Calet ([1]) de montrer que le Poulet, recevant diverses protéines à un niveau constant, ingère spontanément d'autant plus d'énergie que la source azotée est de meilleure qualité. Ce phénomène a été également mis en évidence chez le Rat en croissance ([2]) et il a pu être démontré que la quantité d'azote administrée détermine de la même façon le niveau de consommation énergétique ([3]).

L'hypothèse de l'existence d'un phénomène d'ajustement de la consommation d'énergie en fonction de l'apport azoté nous a conduit à étudier chez le Rat en croissance, la relation entre la consommation spontanée d'énergie et le poids ([3]). Quelles que soient la quantité et la qualité des protéines offertes à l'animal, l'ingéré calorique moyen journalier par période de 14 jours est proportionnel au « poids vif moyen pondéré » élevé à une même puissance (voisine de 0,5 dans l'intervalle de poids 60-150 g). On peut admettre que l'apport azoté, par la fourniture des éléments nécessaires à la protéinogenèse, détermine un certain niveau de croissance qui conditionne à son tour la quantité d'énergie librement consommée par l'animal. Étant donné que l'azote constitue dans ces conditions le facteur limitant de la croissance, ce niveau de croissance peut être caractérisé par la quantité d'azote déposée dans les tissus. C'est pourquoi nous avons pensé étudier directement l'évolution de la consommation spontanée d'énergie en fonction de la quantité d'azote retenue dans l'organisme.

Des rats de souche Wistar, pris au sevrage, placés en cages individuelles et constitués en lots de 8 à 12 animaux, reçoivent quotidiennement, pendant huit semaines, deux repas séparés : un repas azoté apportant une quantité limitée d'azote sous forme de différentes protéines (farine de poisson, tourteau d'arachide, gluten de blé) et un repas protéiprive *ad libitum*. Dans les expériences A et B, trois niveaux azotés ont été établis : 96, 192 et 288 mg d'azote par rat et par jour; dans l'expérience C, chacune des trois protéines a été distribuée à raison de 192 mg d'azote par rat et par jour. La consommation d'énergie, exprimée en calories totales, a été estimée à l'aide des coefficients d'Atwater et Bryant ([4]). La quantité d'azote retenue a été déterminée par la différence entre l'azote corporel dosé à la fin des expériences dans la carcasse préalablement broyée et

homogénéisée, et l'azote présent dans l'organisme au début des expériences, estimé d'après la composition corporelle d'animaux témoins sacrifiés à l'issue de la période préexpérimentale.

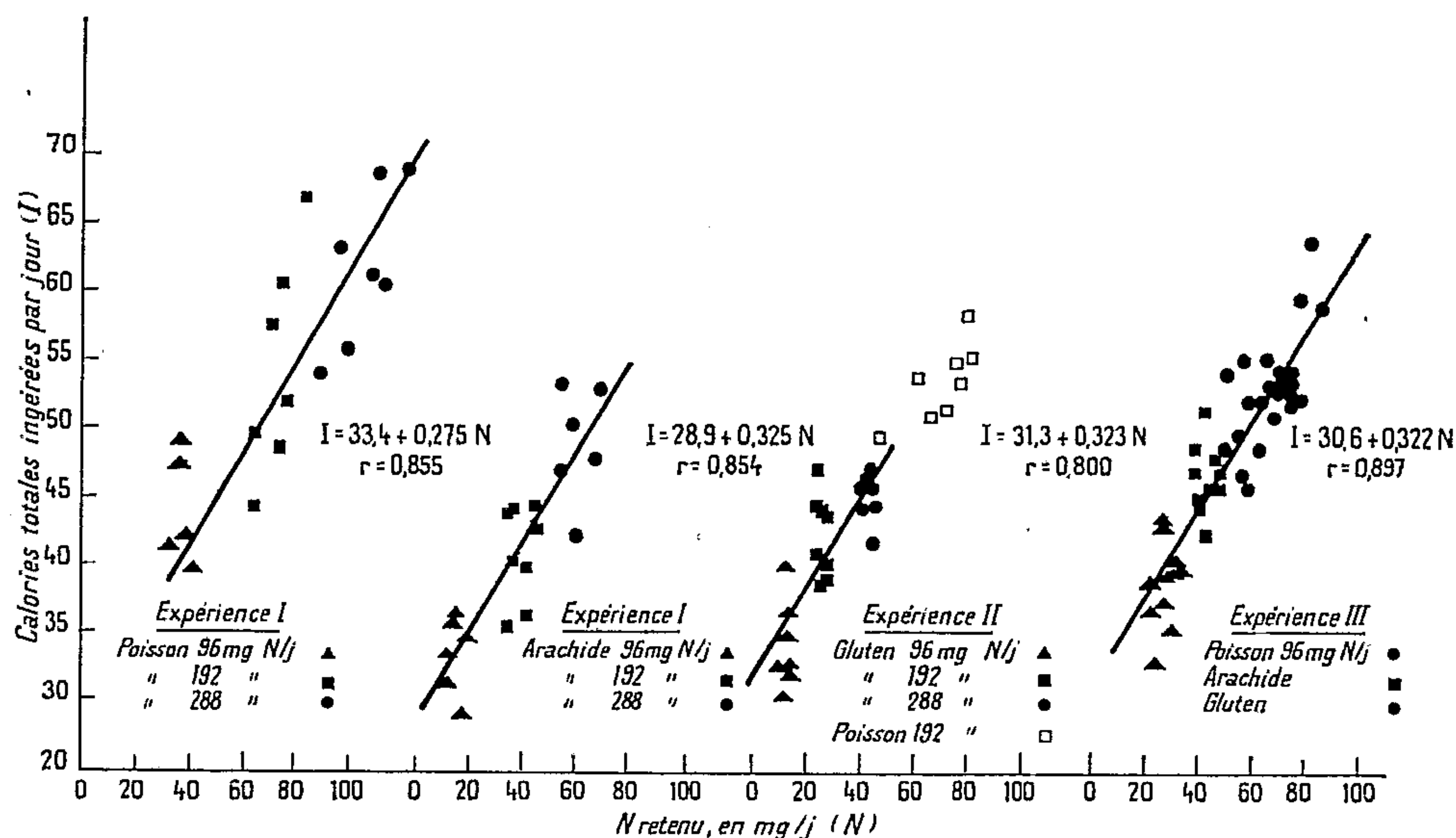
Les résultats généraux rapportés dans le tableau I font apparaître un parallélisme étroit entre la croissance, la consommation d'énergie et la rétention azotée.

TABLEAU I.

Résultats généraux de croissance et de consommation.

Numéro de l'expérience.	Nature de la protéine.	Quantité d'azote distribuée par jour (mg).	Poids initial (g).	Gain moyen par jour (g).	Calories totales ingérées *ad libitum* (jours).	N retenu (mg/jour).	Calories totales par gramme d'azote ingéré.
A.	Poisson	288	69,4	3,36	61,5	105	219
	»	192	70,3	2,36	55,1	74	291
	»	96	71,3	1,24	45,7	34	483
	Arachide ...	288	71,4	1,89	50,2	59	181
	» ...	192	70,1	1,25	40,8	39	217
	» ...	96	72,6	0,43	33,4	14	347
B.	Poisson	192	75,5	2,32	53,6	75	283
	Gluten	288	72,9	1,31	45,0	43	163
	»	192	77,2	0,75	40,8	25	222
	»	96	78,1	0,27	31,3	11	335
C.	Poisson	192	75,4	2,36	53,9	76	284
	Arachide ...	192	75,6	1,31	44,5	44	226
	Gluten	192	75,2	0,80	37,2	26	201

Pour mieux préciser le phénomène, nous avons cherché à voir s'il existait une relation entre la rétention azotée et la consommation spontanée d'énergie. L'étude de la régression de la consommation de calories sur



Relation entre la consommation spontanée d'énergie et l'azote retenu dans la carcasse.

la quantité d'azote retenue nous a permis, en fait, d'obtenir, pour chacune des protéines utilisées à trois niveaux, et pour les trois protéines utilisées à niveau constant, une série de droites, confondues tant par leurs ordonnées à l'origine que par leurs pentes (*fig.* 1); il faut noter que la régression linéaire est dans tous les cas hautement significative. Autrement dit, quelles que soient la quantité et la nature de la source azotée, la consommation spontanée d'énergie est directement proportionnelle à la quantité d'azote fixée par l'animal pour fabriquer ses tissus au cours de la croissance; cette conclusion n'est valable que dans nos conditions expérimentales, c'est-à-dire pour des animaux dont le besoin d'entretien a été pratiquement comparable d'une expérience à l'autre (durée expérimentale identique, poids moyen des lots peu différent) et dont le besoin azoté pour une croissance optimale n'est pas couvert; on ne saurait l'extrapoler à des animaux placés dans des conditions expérimentales très différentes.

Dans une Note précédente (2) nous avons pu montrer que les besoins énergétique et protéique sont solidaires; le présent travail fournit la confirmation de ce phénomène et permet de l'interpréter en valeur chiffrée : dans les marges de poids envisagées, le rat ingère une quantité constante de calories pour chaque gramme supplémentaire d'azote retenu (environ 300 calories totales par gramme d'azote retenu). Les protéines ne diffèrent entre elles que par leurs teneurs relatives en acides aminés indispensables et c'est la fraction utilisable par l'animal à des fins de croissance qui détermine le niveau de consommation énergétique.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) C. Calet, C. Jouandet et J. Baratou, *Ann. Biol. Anim. Biochim. Biophys.*, 1, 1961, p. 5.

(2) J. Abraham, C. Calet, A. Rérat et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2768.

(3) Y. Henry et A. Rérat, *Ann. Biol. Anim. Biochim. Biophys.*, 2, 1962, p. 267-276.

(4) W. O. Atwater et A. P. Bryant, *U. S. Dept. Agr. Bull.*, 28, 1903.

(*Station de Recherches sur l'Élevage des Porcs, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas.*)

BIOLOGIE. — *Inversion sexuelle et parasitisme par* Bopyrina virbii (*Walz*) *chez la Crevette* Hippolyte inermis (*Leach*). Note (*) de M. **André Veillet**, Mlles **Jacqueline Dax** et **Anne-Marie Vouaux**, présentée par M. Louis Fage.

L'influence féminisante des Bopyriens sur les Crevettes est une question controversée; quand elle semble évidente, il arrive souvent que l'hôte indemne passe normalement, au cours de sa croissance, du sexe mâle au sexe femelle. C'est le cas chez plusieurs espèces de la famille des Hippolytidés, en particulier chez *Hippolyte inermis* (= *viridis* Otto), espèce parasitée soit par un Bopyrien ventral *Phryxus virbii* (Giard et Bonnier), soit par un Bopyrien branchial, *Bopyrina virbii*. Reverberi [(1), (2)] ayant déjà montré que les larves cryptonisciennes de *Phryxus* se fixent sur les femelles après l'inversion sexuelle, nous nous sommes proposé d'étudier le cycle de la Crevette, son inversion sexuelle, le cycle de *Bopyrina virbii* et l'influence de ce parasite sur la sexualité de l'hôte.

Pendant deux ans, nous avons reçu, chaque mois, la récolte conservée dans de l'eau de mer formolée d'un fauchage exécuté par les soins de la Station biologique de Villefranche-sur-Mer (Alpes-Maritimes) sur les herbiers de la baie de Villefranche, au lieu-dit Les Marinières. De plus, un séjour à la Station Biologique a permis à l'un de nous d'observer sur le vivant la mue des Hippolytes ♂ en ♀ et de récolter des mâles préparant leur mue sexuelle.

L'étude du matériel récolté (plus de 3 500 crevettes) permet de résumer de la façon suivante l'évolution sexuelle de la population d'*Hippolyte inermis* des Marinières. Les jeunes mâles apparaissent dans les fauchages à la fin de mai; ils croissent et changent de sexe, en une seule mue, l'année suivante au mois d'avril, quand ils atteignent en moyenne 2,8 mm (longueur du céphalothorax prise entre le bord postérieur des échancrures oculaires et le bord postérieur dorsal du céphalothorax). Les femelles préparent immédiatement leur première ponte; elles incubent jusqu'au mois de décembre et l'année suivante, à partir de février, pour disparaître au mois de juin; pendant ce temps, elles croissent et atteignent près de 6 mm. Le cycle d'*Hippolyte inermis* est donc de deux ans; un an à l'état ♂ et un an à l'état ♀. La mortalité, l'inversion sexuelle et la superposition de deux générations font que le pourcentage des mâles varie au cours de l'année. En avril, au moment de l'inversion sexuelle, il passe de 90 à 45 %, puis il dépasse 90 % avec l'apparition de la nouvelle génération de mâles; il décroît jusqu'à 70 % en hiver avec la mortalité des mâles et remonte à 90 % en avril, par suite de la disparition des femelles de deux ans.

L'inversion sexuelle est accompagnée de la régression de la glande androgène, comme l'on montré chez un autre Hippolytidé *Lysmata seticaudata* (Risso), Mme Charniaux [3] et l'un de nous [4]. La glande, formée de deux massifs distincts, parfois dédoublés, l'un au voisinage du cæcum du canal déférent, l'autre contre ce canal, au-dessus du cæcum, est réduite, chez les mâles prêts à faire leur mue sexuelle, à l'état de vestiges et n'existe plus chez les femelles, même les plus jeunes. L'activité testiculaire est arrêtée. Les canaux déférents sont aplatis et leur paroi très mince; ils ne communiquent plus avec l'extérieur. Les oviductes se sont développés. Après la mue sexuelle, il reste, chez les très jeunes femelles, des traces de canaux déférents. Les femelles ne montrent jamais de testicules en activité et les mâles des ovaires développés, contrairement à ce que Reverberi [1] a constaté : les deux populations d'*Hippolyte inermis* de Naples et de Villefranche diffèrent donc sur ce point.

Les larves cryptonisciennes ♀ de *Bopyrina virbii* se fixent toute l'année dans une proportion de près de 90 % sur les plus jeunes crevettes, c'est-à-dire sur les mâles et les très jeunes femelles; dans ce dernier cas, il est fort probable que les larves se sont fixées sur la Crevette ♂ juste avant la mue sexuelle. Dans un peu plus de 10 % des cas, les larves ♀ se fixent sur des femelles de grande taille. Le taux de parasitisme augmente ainsi avec l'âge des hôtes; il passe de 1,7 % chez les mâles à 9,8 % chez les femelles. Quand la larve cryptoniscienne parasite un très jeune mâle, le Bopyrien devient adulte avant la maturité sexuelle de l'hôte.

Quand on compare les mâles à parasite adulte aux mâles indemnes du même lot, on constate que les mâles parasités sont beaucoup plus grands que les indemnes les plus grands : ils atteignent 4,8 mm et doivent effectuer au moins deux ou trois mues de plus car le taux d'accroissement à chaque mue est généralement diminué chez les Crustacés parasités. Chez ces mâles à parasite adulte de grande taille, les canaux déférents et les glandes androgènes sont généralement plus petits que chez les plus grands mâles indemnes; il peut même arriver que la glande androgène disparaisse complètement. La présence du parasite s'accompagne d'un retard dans l'inversion sexuelle, inversion qui se produit donc à une taille plus forte et pourrait même être supprimée.

En résumé, *Bopyrina virbii*, parasite d'*Hippolyte inermis*, ne féminise pas son hôte; au contraire, il prolonge le stade ♂, retarde, et peut-être supprime, l'inversion sexuelle.

(*) Séance du 7 janvier 1963.
(1) *Boll. di Zool.*, 17, nos 4-5 et 6, 1950, p. 91-94.
(2) *Pubbl. Staz. Zool. Napoli*, 23, 1952, p. 284-295.
(3) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2814.
(4) *Bull. Soc. Sc. Nancy*, 17, no 3, 1958, p. 200-203.

(*Institut de Biologie de Nancy*
et *Station de Biologie marine de Villefranche-sur-Mer.*)

BIOLOGIE. — *Ajustement du cycle de vie aves les saisons chez un Insecte univoltin.* Note (*) de Mme **Suzel Fuzeau-Braesch**, présentée par M. Louis Fage.

Le présent travail met en évidence, chez un Insecte univoltin à diapause obligatoire non sensible à la photopériode, une synchronisation d'un type particulier : la photopériode agit sur la longueur du stade qui précède celui de la diapause et tend à ajuster l'entrée en diapause à l'évolution saisonnière.

La photopériode joue un rôle important dans le déroulement du cycle vital de nombreux insectes en induisant ou non l'apparition d'une diapause [(1), (2)]. Lorsque celle-ci est facultative, il existe une photopériode critique au-delà de laquelle les insectes polyvoltins entrent en diapause tandis qu'en deçà ils poursuivent un développement continu, de telle sorte que leur cycle vital est synchronisé avec la saison favorable. Au contraire, dans le cas d'espèces monovoltines à diapause obligatoire, il semble que l'animal parvienne à son stade d'arrêt indépendamment des conditions du milieu, sans ajustement possible avec les saisons.

Le *Gryllus campestris* L. (Orthoptères, *Gryllidæ*) appartient à cette dernière catégorie. Il parcourt huit stades larvaires normaux, puis un 9e stade (protonymphe) à diapause obligatoire, caractérisé par un fort ralentissement de croissance (3). Le 8e stade est de durée très variable; nous l'avons analysé de la façon suivante.

1. *Photopériode et comportement au* 8e *stade.* — Jeune larve, le *G. campestris* mène une vie erratique, tandis qu'au 8e stade, son dernier larvaire, il creuse, s'il est isolé, un trou dans le sol et s'y enterre un certain temps. Les modifications de ce comportement sont étudiées en fonction de la photopériode, en faisant subir des illuminations quotidiennes de 0 à 24 h par jour à des grillons jusque-là élevés en éclairage continu. Les animaux sont placés à 30°C pendant 48 h dans des enceintes individuelles contenant du sable fin et humide. Le nombre d'animaux ayant creusé dans les différentes conditions varie : de 2 à 20 % en courtes photopériodes, il s'élève jusqu'à 45 % en longues photopériodes (*fig.* 1).

2. *Longueur du* 8e *stade.* — L'évolution de trois populations de 40 grillons isolés au 8e stade, recevant respectivement 8, 16, et 24 h de lumière par jour, est suivie de la façon suivante : le pourcentage d'insectes ayant effectué la mue 8e-9e stade, donc au stade de la diapause, est calculé à intervalles de temps réguliers. Le lot maintenu en courte photopériode évolue rapidement et de façon homogène. En lumière continue, le passage d'un stade à l'autre est retardé de 12 à 15 jours mais s'effectue aussi vite que dans le lot précédent. En longue photopériode, le retard est plus accentué encore et les mues réparties sur un laps de temps beaucoup plus grand (*fig.* 2). Chez des animaux élevés en groupe, les mêmes décalages sont observés.

Enfin, des expériences comparatives, portant sur des animaux traités dès la naissance indiquent que le 8e stade est celui particulièrement sensible à la longueur du jour, fait à rapprocher des modifications de comportement qui surviennent à ce stade.

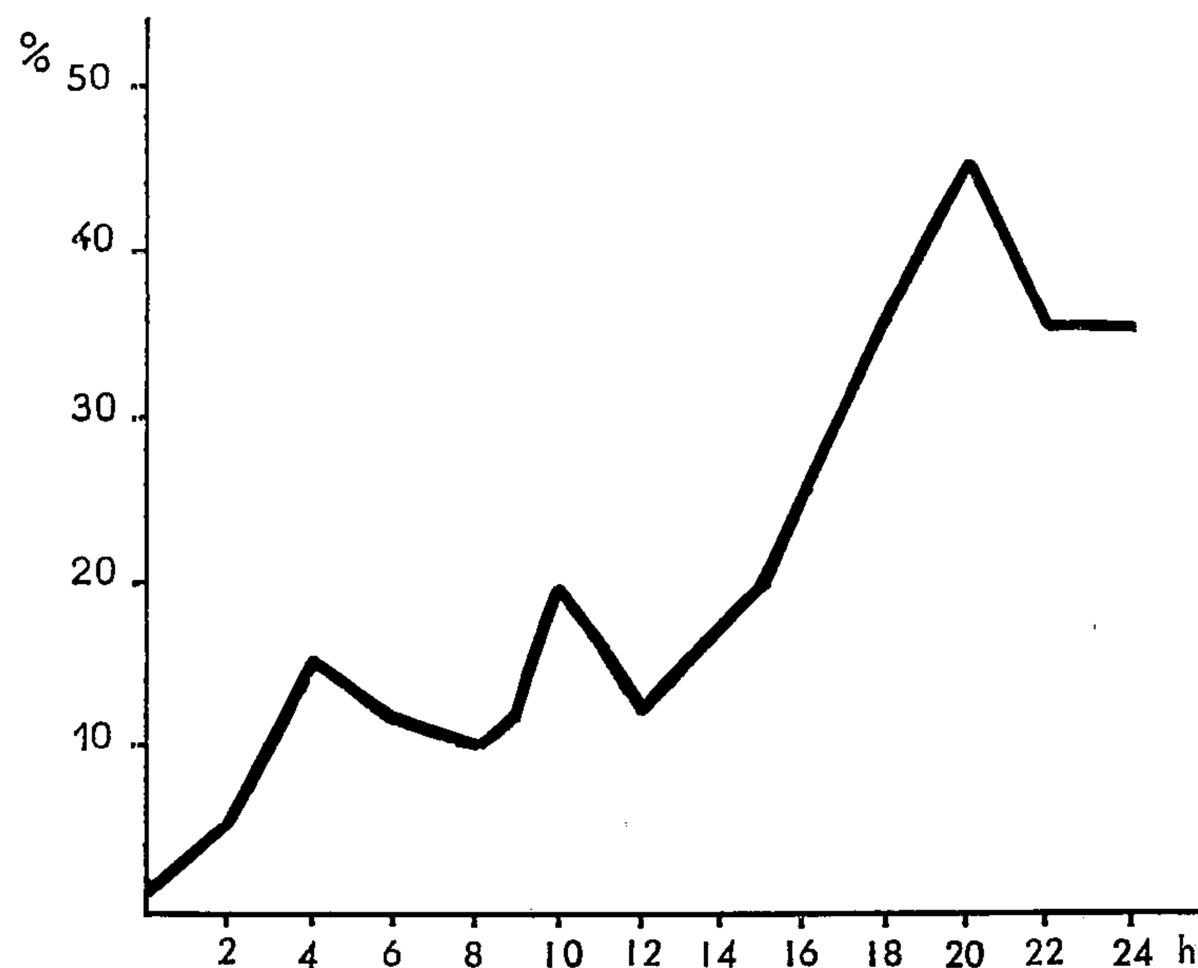


Fig. 1. — Comportement et photopériode.
Pourcentage de grillons creusant un terrier en fonction de l'illumination quotidienne.

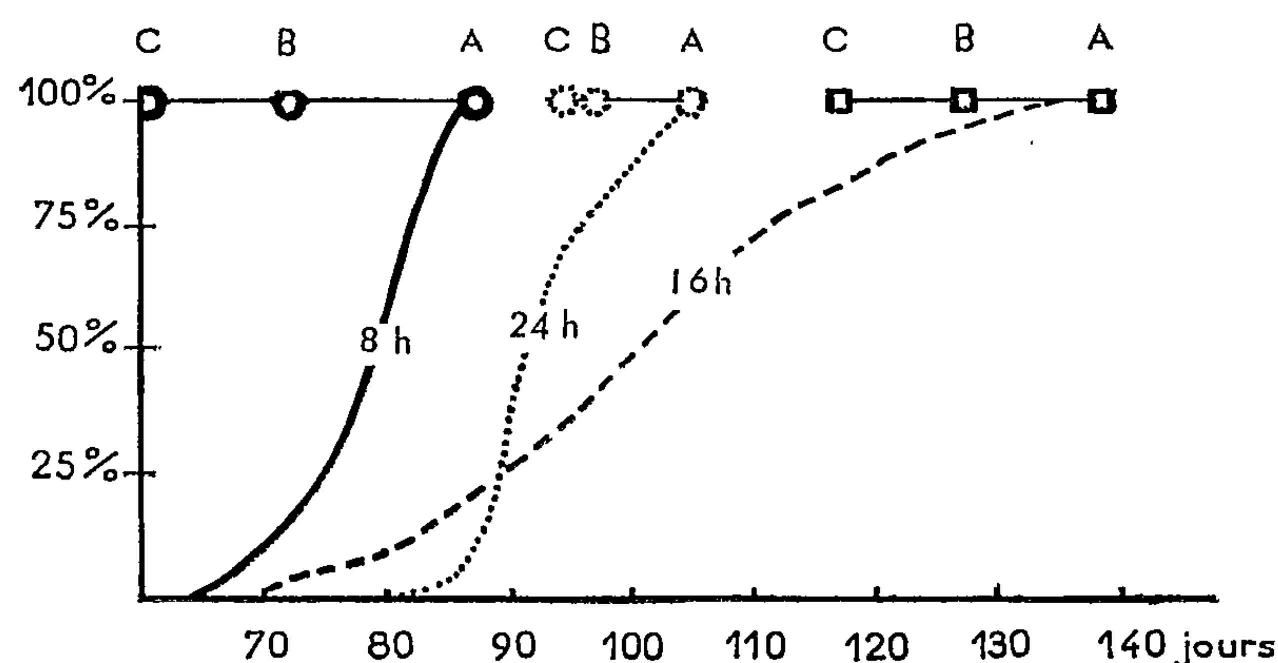


Fig. 2. — Mue d'entrée en diapause et photopériode.
Vitesse de mue d'entrée en diapause pour des grillons élevés à 8, 16 et 24 h de lumière par jour.
Ordonnées : pourcentage de mues dans la population. 100 % : population entière en diapause; A, issue de parents normaux, B et C, modification physiologique des parents.

3. *Influence de l'état physiologique des parents.* — Sans entrer dans le détail du déterminisme parental le résultat global ci-dessous a été obtenu.

Des œufs sont récoltés de femelles jeunes, sauvages, pondant en couple à la lumière du jour normale (juin : longue photopériode, lot A). Les mêmes

animaux sont conservés à une photopériode de 8 h de lumière du jour et des œufs sont recueillis 10 et 20 jours plus tard (lots B et C). Chacun de ces trois lots est divisé en trois groupes élevés respectivement à 8, 16 et 24 h de lumière artificielle par jour à 30°C. La date de la mue du dernier grillon « 8e stade » — correspondant aux points supérieurs des courbes de la figure 2 — se trouve progressivement décalée et révèle une nette influence de l'état physiologique des parents sur la mue prédiapausale des descendants, mettant en relief une cause supplémentaire de variabilité du 8e stade.

Conclusions. — Les expériences présentées montrent l'extrême malléabilité du stade précédant la diapause. Dans la nature, des insectes d'âges différents peuvent ainsi entrer en diapause à des époques rapprochées. Les longues photopériodes de juin et juillet tendent à prolonger le 8e stade tout en incitant le grillon à creuser. La mue 8e-9e stade doit être différée jusqu'à un seuil d'illumination, atteint, d'une part, du fait de la décroissance de la photopériode (août-septembre) et d'autre part, de façon additive, par la durée progressive d'obscurité subie par le grillon dans sa galerie souterraine, surtout lorsqu'une température assez basse l'y immobilise une partie du temps. Ces faits peuvent expliquer les différences de temps de développement larvaire entre plusieurs régions géographiques sans qu'il soit besoin de faire appel à une notion d'utilisation énergétique raciale [4].

Un phénomène voisin existe chez *Anax imperator* [5] dont la mue précédant la diapause larvaire est retardée par les longues photopériodes. Mais dans ce cas, la diapause est facultative et déterminée par le régime lumineux subi dans les premiers jours du stade suivant. Chez le Grillon, pour qui la diapause est obligatoire, l'effet produit par la photopériode sur le stade précédent prend l'allure d'une synchronisation avec le cycle des saisons, situées non dans le déterminisme de la diapause elle-même mais dans la faculté que possède ce stade de différer plus ou moins le stade suivant. Ainsi donc, eu égard au rôle de la photopériode sur la physiologie de l'animal, il serait intéressant de comparer le stade même des diapauses facultatives avec le stade qui précède la diapause obligatoire, et de considérer ce dernier comme une « prédiapause ».

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) J. DE WILDE, *Ann. Rev. Entom.*, 7, 1962, p. 1-26.
(2) S. FUZEAU-BRAESCH, *Ann. Biol.*, 37, 1961, p. 43-69.
(3) R. SELLIER, *Ann. Sc. nat. Zool.*, 2e série, 1954, p. 595-739.
(4) L. GOUX, *Bull. Mus. hist. nat. Marseille*, 4, 1943, p. 126-145.
(5) P. S. CORBET, *J. Exp. Biol.*, 33, 1956, p. 1-14.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Orsay.*)

BIOLOGIE. — *Étude de l'incorporation de cystéine marquée au soufre* 35 *dans le système hypothalamo-hypophysaire et plus spécialement dans l'adénohypophyse chez un Téléostéen :* Mugil cephalus *L.* Note (*) de M. **Claude Leray**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Après l'injection de ^{35}S-cystéine, on observe une rapide incorporation dans le NPO mais sans migration évidente dans la post-hypophyse. L'adénohypophyse incorpore rapidement cet acide aminé, la méta-adénohypophyse et certaines cellules cyanophiles montrent un rapide renouvellement. Les cellules acidophiles accumulent l'isotope et le retiennent plus longtemps.

L'utilisation de molécules radiomarquées dans l'étude des relations hypothalamo-hypophysaires et du métabolisme de l'adénohypophyse est très récente. Ces molécules ont été introduites par J. C. Sloper [6], J. C. Goslar et B. Schultze [3], sous forme de cystéine, de méthionine et de Na_2SO_4, et récemment utilisées par J. Flament [2] et surtout par M. Deminatti [1]. Ce dernier étudie plus particulièrement l'incorporation de méthionine et de Na_2SO_4 en comparaison avec les méthodes histochimiques classiques dans l'hypophyse de Mammifères et de *Carassius auratus*.

L'existence d'une nouvelle méthode d'étude, dynamique, du système hypothalamo-hypophysaire et les résultats remarquables obtenus par M. Deminatti chez un Téléostéen d'eau douce nous ont paru justifier une expérimentation suivie chez un Téléostéen marin migrateur amphibiotique.

Nous rapportons ici les résultats d'une expérience préliminaire, relative à l'incorporation de DL-cystéine (chlorhydrate) marquée au ^{35}S, dans le système hypothalamo-hypophysaire et dans l'adénohypophyse de *Mugil cephalus* L.

Méthodes expérimentales. — Nous avons utilisé des animaux de tailles s'échelonnant de 105 à 225 mm (longueur standard), ce qui correspond à un état immature, confirmé par un contrôle histologique des gonades. Ces individus proviennent d'eau saumâtre de salinité 1,9 °/oo et de température 20° (canal de Fos-sur-Mer) et ont été conservés dans de l'eau douce renouvelée (à la même température) pendant 2 jours avant l'expérience. L'injection intrapéritonéale de cystéine, 5 à 10 μC par gramme de poids corporel, a été pratiquée sous anesthésie au « MS 222 Sandoz ». L'autopsie a eu lieu après des délais variant de 3 h à 4 jours. Les cerveaux ont été fixés au formol à 10 %. Les coupes de 10 μ d'épaisseur sont recouvertes d'émulsion nucléaire « Ilford type G_5 ». Le temps d'exposition a été d'une semaine à un mois. Des coupes voisines de celles recouvertes d'émulsion ont été colorées à la fuchsine paraldéhyde (FP) selon Gabe et à la thionine-PAS-jaune naphtol pour contrôle des localisations histoautoradiographiques.

Résultats expérimentaux. — *Incorporation dans les noyaux hypothalamiques et la post-hypophyse.* — Le noyau préoptique (NPO) montre une forte densité en granules dès les premières heures (*fig.* 1), alors qu'aucune incorporation n'est constatée dans la post-hypophyse. Plus tardivement, le noircissement de la zone préoptique s'atténue, alors que celui de la zone post-hypophysaire s'accroît un peu, dépassant alors le taux d'incorporation dans l'hypothalamus postérieur (lobes inférieurs) pris pour base. Après un délai de 44 h la densité des grains d'argent est identique dans les deux zones (NPO et post-hypophyse); très faible, elle n'est que légèrement supérieure à la densité moyenne de base.

Le noyau tubéral latéral devient très tôt distinct des territoires hypothalamiques avoisinants, et s'il maintient un taux élevé d'incorporation encore 44 h après l'injection, il ne tarde pas à s'estomper par la suite.

Incorporation dans l'adénohypophyse. — A un faible grossissement, les territoires de la pro-, méso-, et méta-adénohypophyse [nomenclature de G. E. Pickford et J. W. Atz ([4])] sont très bien soulignées par une incorporation abondante de cystéine; elle est variable suivant la zone et le délai après l'injection, mais toujours supérieure à ce qu'on observe dans la post-hypophyse, sauf au bout de 44 h où la distinction de la méta-adénohypophyse [lobe intermédiaire des Mammifères, *cf.* ([7])] est devenue impossible (*fig.* 3).

Dès les premières heures, l'incorporation dans la pro- et la méta-adénohypophyse est identique, mais nettement supérieure à celle observée dans la post-hypophyse. La méso-adénohypophyse montre le noircissement le plus important de toute la glande, égalant après 19 h environ celui du NPO. Seules les cellules acidophiles de ce lobe incorporent la cystéine, car les îlots de cellules cyanophiles FP^+, à la périphérie de la glande [*cf.* ([7])], sont indistincts sur la surface sensible. Dans le même temps on observe un taux d'incorporation important dans les cellules hypocyanophiles [*cf.* ([7])], groupées en un îlot individualisé : il est maximal environ 27 h après l'injection (*fig.* 2), puis ne cesse de décroître pour devenir après 3 jours équivalent à celui des cellules acidophiles de la

Explication des figures.

Fig. 1. — Histoautoradiographie de la région préoptique (coupes verticofrontales) d'un animal sacrifié 5 h après l'injection de ^{35}S-cystéine (G × 70).

Fig. 2. — Histoautoradiographie de l'hypophyse (coupe parasagittale) d'un animal sacrifié 27 h après l'injection de ^{35}S-cystéine (G × 70). IHC, îlot hypocyanophile; MES, méso-adénohypophyse; MET, méta-adénohypophyse; POS, post-hypophyse; PRO, pro-adénohypophyse.

Fig. 3. — Histoautoradiographie de l'hypophyse (coupe parasagittale) d'un animal sacrifié 44 h après l'injection de ^{35}S-cystéine (G × 70). Même légende que pour la figure 2.

Fig. 4. — Histoautoradiographie de l'hypophyse (coupe vertico frontale) d'un animal sacrifié 44 h après l'injection de ^{35}S-cystéine. NT, noyau tubéral.

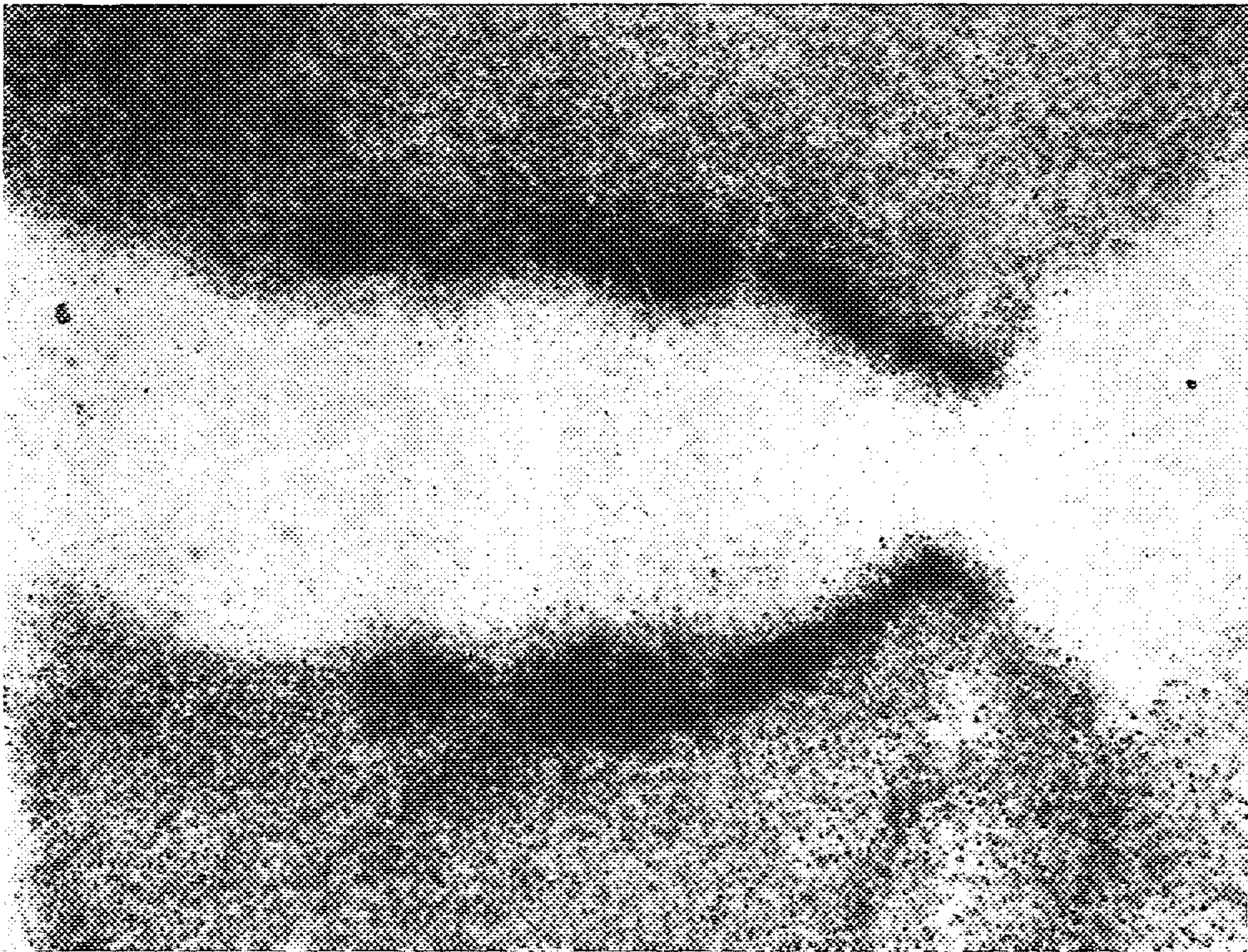


Fig. 1.

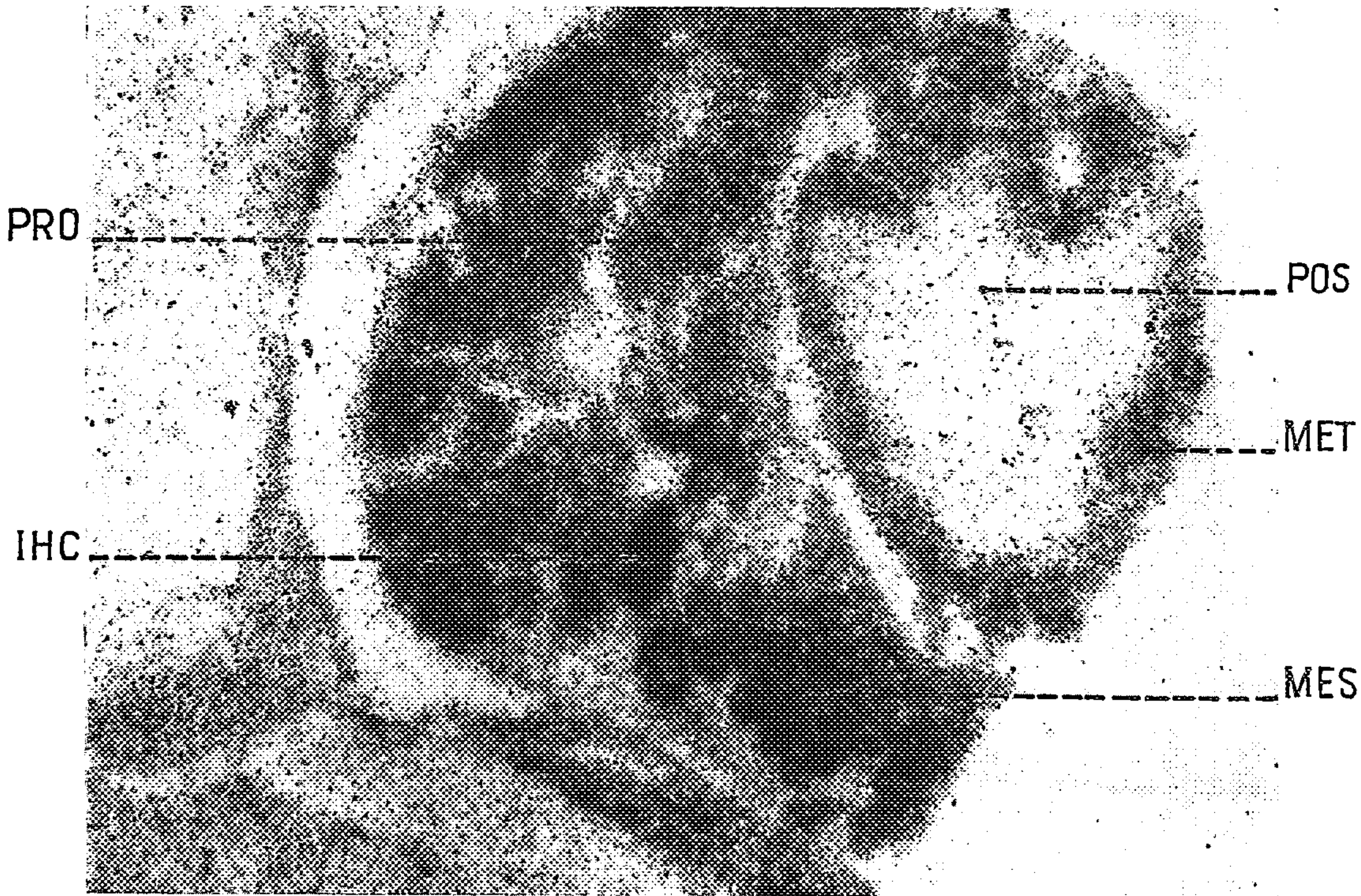


Fig. 2.

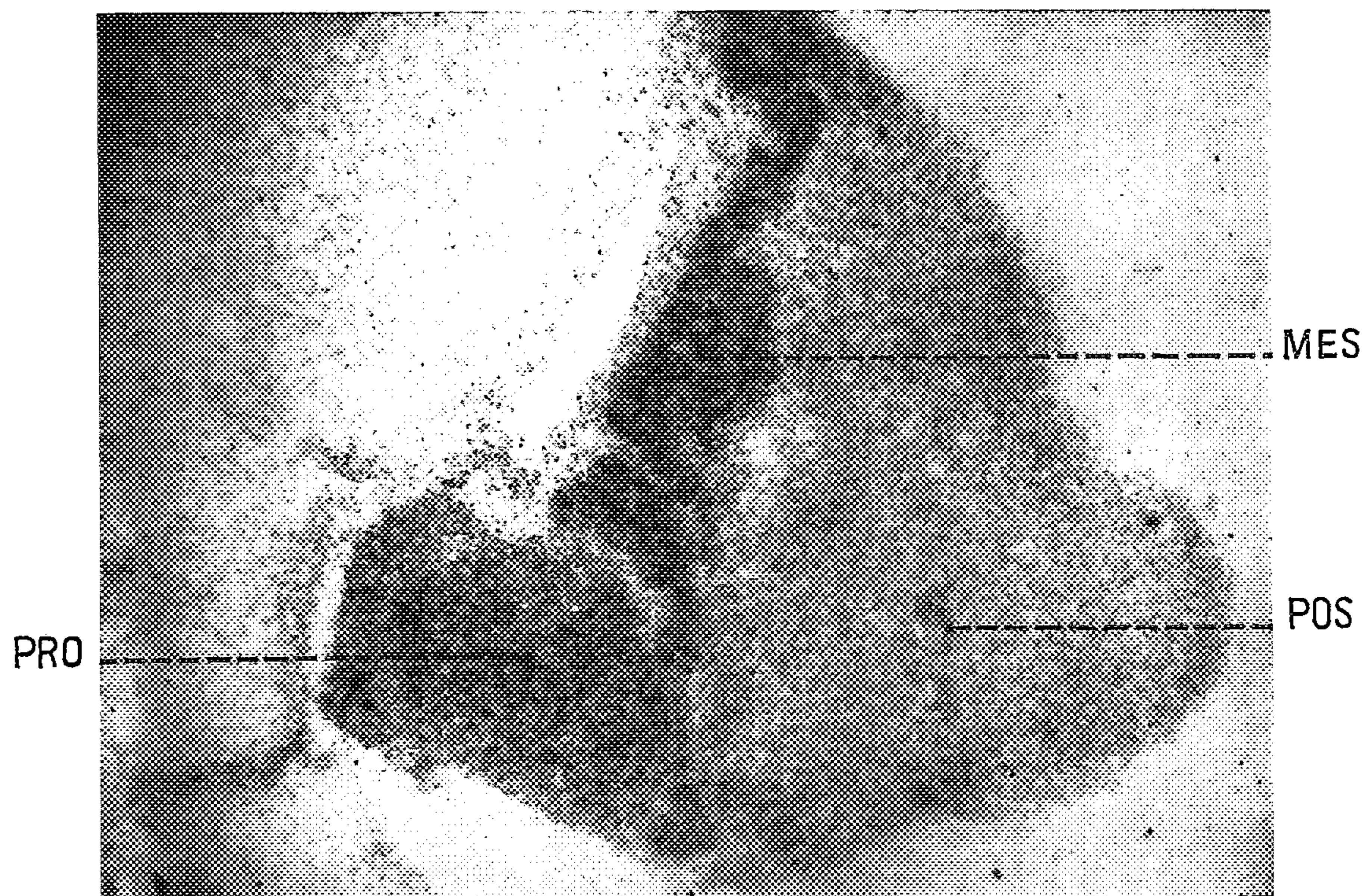


Fig. 3.

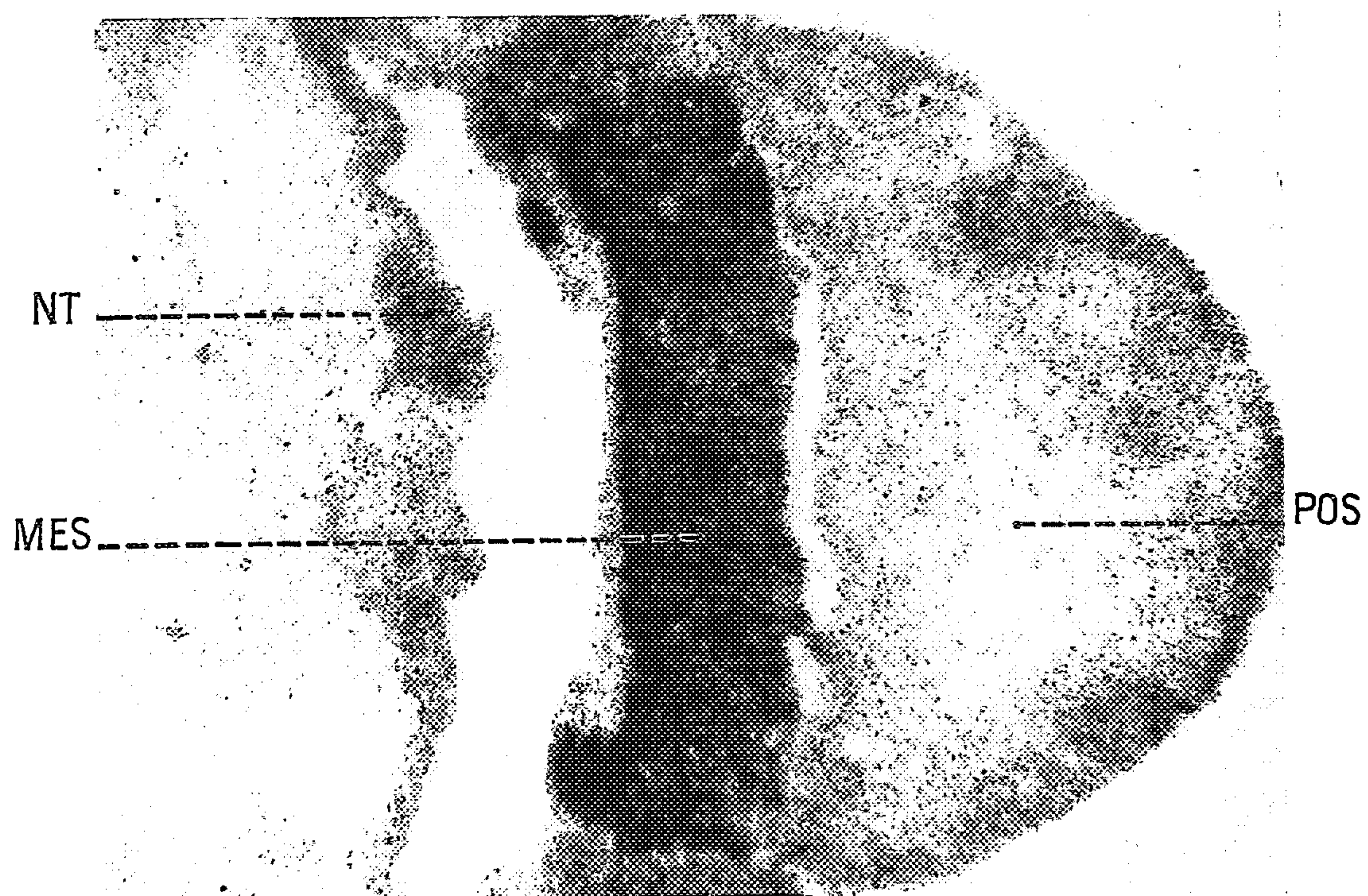


Fig. 4.

même région. Sur les coupes de contrôle, colorées à la FP, ces cellules sont violet pâle, vides de granulation, quoique de la colloïde FP^+ soit visible dans les espaces intercellulaires. Les autres cellules cyanophiles voisines sont trop petites et dispersées pour pouvoir être localisées sur les histo-autoradiographies.

Après 3 à 4 jours, la méso-adénohypophyse se distingue encore aisément des territoires glandulaires voisins par un noircissement plus fort, mais d'intensité relative stable. La pro-adénohypophyse montre également un noircissement stable, mais de densité inférieure à celui constaté au-dessus de la zone précédente. Par contre si, comme nous l'avons souligné plus haut, la méta-adénohypophyse avait montré pendant les premières 24 h une incorporation identique à celle de la pro-adénohypophyse, celle-ci a diminué et est devenue indistincte de la post-hypophyse (*fig.* 3) : elle ne contient plus alors qu'un faible taux de cystéine marquée, le plus faible des diverses parties du lobe glandulaire.

Discussion. — Les concentrations relatives de cystéine marquée, observées par nous dans le NPO et le lobe post-hypophysaire, sont en désaccord avec celles qu'ont obtenues les auteurs chez les Mammifères; mais ce point ne nous retiendra pas ici et sera discuté ultérieurement.

Quant à l'incorporation de cystéine dans l'adénohypophyse de Mammifères, les auteurs y mentionnent tous de très faibles noircissements, ce qui impliquerait un métabolisme peu actif. Nos résultats expérimentaux sont différents; en effet si la pro- et la méso-adénohypophyse incorporent massivement, la cystéine marquée semble être longtemps retenue, autrement dit le renouvellement du stock de cystéine dans ces régions serait très faible : cela pourrait être interprété comme une intense élaboration, avec mise en charge prenant le pas sur l'excrétion cellulaire.

L'observation relative aux cellules cyanophiles est comme la précédente en accord avec les données actuelles de l'histophysiologie hypophysaire, selon lesquelles la richesse en grains de sécrétion n'est sans doute pas un indice de l'activité hormonogène de la cellule. Seules des méthodes dynamiques telles que l'histoautoradiographie peuvent dévoiler si les cellules cyanophiles du « manteau », riches en granulations, n'incorporent que très peu d'acide aminé, ce qui indique un bilan métabolique très faible et si les cellules hypocyanophiles présentent au contraire un renouvellement important et rapide; on pourrait ainsi leur attribuer avec vraisemblance une fonction sécrétoire active dont la signification, toutefois, nous échappe encore. Ceci est à rapprocher des faits exposés par A. Rebel.

De même, les cellules de la méta-adénohypophyse montrent un renouvellement très rapide de leur stock protéique, puisque 27 h après l'injection, elles ne se distinguent plus guère de la post-hypophyse. Ceci sem-

blerait indiquer que cette région hypophysaire, correspondant au lobe intermédiaire des Vertébrés supérieurs, posséderait, malgré l'absence de granulations intracellulaires, une activité sécrétoire intense, peut-être liée à l'homochromisme du poisson avec son milieu ambiant.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) M. Deminatti, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 329.
(2) J. Flament, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3487.
(3) H. G. Goslar et B. Schultze, *Z. mik. anat. Forsch.*, 64, 1958, p. 556-574.
(4) G. E. Pickford et J. W. Atz, *The physiology of the pituatiry gland of fishes*, New York, Zoological Society, 1957.
(5) A. Rebel, *Thèse Médecine*. Strasbourg, 1960, 126 pages.
(6) J. C. Sloper, *Proc. I Ind int. Symp. Neurosecretion*, 20-25, Springer, Berlin.
(7) A. Stahl, R. Seite et C. Leray, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1455-1458.

BIOLOGIE. — *Détermination sexuelle chez* Lampyris noctiluca *L.* (*Insecte Coléoptère Malacoderme*). Note (*) de M[lle] **Jacqueline Naisse**, transmise par M. Paul Brien.

Les gonades mâles de *Lampyris noctiluca* présentent des fonctions endocrines androgènes. Implantées, au début de leur différenciation, dans des jeunes larves femelles, elles ont la faculté de masculiniser les caractères sexuels primaires et secondaires de ces dernières. De plus, l'état endocrine sexuel mâle est prépondérant sur celui de la femelle.

Lampyris noctiluca présente, à l'état adulte, un dimorphisme sexuel très net : le mâle est ailé, ses yeux et ses antennes sont fortement développés. La femelle est aptère, de taille plus grande, ses yeux sont petits, ses antennes plus glabres. A la naissance, cependant, les larves sont semblables. Les gonades globuleuses ne sont pas encore différenciées sexuellement. Le développement post-embryonnaire se fait chez le mâle en quatre mues larvaires, une mue nymphale et une imaginale; chez la femelle, en sept mues (elle présente donc une mue larvaire supplémentaire). C'est à partir de la troisième mue larvaire que la différenciation sexuelle se produit. Les larves femelles sont plus grandes, à segments plus élargis. Les gonades elles-mêmes se différencient sexuellement dans les deux sexes et sont reconnaissables par observation microscopique. Les canaux génitaux secondaires et les caractères sexuels secondaires n'apparaissent que plus tard au moment de la nymphose. Les adultes ne vivent que 10 à 15 jours.

Si l'on implante des gonades mâles, prélevées au début de leur différenciation, donc après la troisième mue, dans des jeunes larves femelles quel que soit leur âge, castrées ou non, on obtient des individus adultes mâles tant au point de vue des caractères génitaux qu'externes. (Cette expérience a porté sur 50 individus.) Dans le cas où l'ovaire est resté en place, il est transformé en testicule, les canaux génitaux apparus à la nymphose sont de caractère mâle ainsi que les caractères externes. Les gonades mâles seraient donc capables d'émettre une hormone androgène qui masculinise les protogonies femelles et les tissus somatiques femelles.

Si, de même, on implante des gonades femelles dans des mâles, *castrés* ou non (50 individus), on obtient également des individus adultes mâles. Ceci implique que les larves mâles ont une physiologie sexuelle mâle prépondérante sur la physiologie sexuelle femelle, puisque la gonade femelle implantée, même chez des mâles castrés, est masculinisée.

Pour voir si dans la détermination de la physiologie mâle intervenait l'action d'autres glandes endocrines tel que le système neurosécrétion-*corpora cardiaca-corpora allata*, nous avons pratiqué diverses opérations

dont voici quelques résultats (sur une centaine d'individus pour chaque expérience) :

— De jeunes mâles castrés après la troisième mue vont donner des individus adultes mâles, sauf dans 5 % des cas où l'on observe une inversion sexuelle des caractères somatiques.

— De jeunes larves mâles, castrées après la troisième mue et, de plus, privées du système *corpora cardiaca-corpora allata*, montrent un taux d'inversion sexuelle de 75 %.

Ceci semble montrer que la présence des hormones du complexe endocrinien paraît nécessaire à l'extériorisation des caractères sexuels somatiques mâles.

Nous avons opéré de même de jeunes larves femelles. Lorsqu'elles ont été simplement castrées, les individus adultes qui en résultent sont des femelles en leurs caractères somatiques (conduits génitaux, caractères sexuels secondaires). Si, en plus, les organes endocrines ont été enlevés, les adultes montrent les caractères sexuels femelles à l'exception de 5 % d'entre eux. Or il fut montré (Naisse, 1962) (1) que le comportement normal du système neuro-sécrétion-*corpora cardiaca-corpora allata* au cours du développement post-embryonnaire est bien différent chez le mâle et chez la femelle. Chez le mâle, le complexe endocrinien semble donc avoir une action plus déterminante dans l'extériorisation des caractères sexuels somatiques tandis que chez la femelle, ces derniers seraient indépendants de ce complexe.

Dans le but d'éclairer le rôle exact des glandes endocrines céphaliques, des expériences d'implantation de ces organes et des essais de parabiose sont en cours.

En conclusion : les gonades mâles sont capables, à elles seules, d'induire la différenciation sexuelle mâle de jeunes larves femelles, elles émettraient comme chez les Vertébrés, une hormone gonadotrope androgène. De plus, il semble y avoir dominance de la physiologie sexuelle mâle sur la physiologie de la femelle. Un tel fait a été montré chez les Hydres par M. P. Brien et Mme E. Pirard (1962) (2). Chez *Lampyris noctiluca* l'activité du complexe endocrinien céphalique interviendrait dans la physiologie mâle.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) J. NAISSE, *J. Comp. endocr.*, 1962 (sous presse).

(2) P. BRIEN et E. PIRARD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2902.

(*Laboratoire de Zoologie et de Biologie animale,*
Faculté des Sciences, Bruxelles.)

BIOCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Synthèse de RNA à partir de nucléosides triphosphates, par une fraction subcellulaire particulaire d'*E. Coli *possédant la RNA-polymérase* (1). Note (*) de MM. **Jean Pelmont, Alexandre Yapo,** Mlle **Josette Demailly** et M. **Bention Nisman**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La fraction P_1 incorpore les nucléosides triphosphates par l'intermédiaire d'une RNA-polymérase dans un acide ribonucléique dont la constante de sédimentation est inférieure à 8 s. Cet acide ribonucléique permet la synthèse de la β-galactosidase.

La lyse des sphéroplastes de *E. coli* par la digitonine permet d'obtenir une fraction particulaire P_1 douée du pouvoir de synthétiser des protéines *in vitro.* Cette fraction mise au point dès 1959 par l'un de nous (2) contient presque tout l'acide désoxyribonucléique (DNA) bactérien et possède la propriété remarquable de synthétiser *in vitro* la β-galactosidase en présence d'un inducteur. Au cours de cette synthèse induite les nucléosides triphosphates sont incorporés sous forme acido-insoluble. Nous avons montré récemment que l'actinomycine D, introduite dès le départ de l'incubation inhibe cette incorporation et empêche complètement l'induction de la β-galactosidase (3).

Il est devenu apparent que la fraction P_1 effectue toutes les étapes de la biosynthèse depuis la transcription initiale de l'information contenue dans le DNA et que l'induction de la β-galactosidase par le système nécessite la synthèse d'un RNA « messager » nouveau par une polymérase incluse dans la fraction P_1, Le but de cette Note est de présenter les résultats préliminaires obtenus sur le fonctionnement de cette polymérase intégrée aux particules et sur la nature du produit formé. Nous avons suivi l'incorporation des nucléosides triphosphates en utilisant le CTP-α-P 32 préparé selon la méthode de Hurwitz (4) ou l'ATP et le GTP-8-C 14 et l'UTP-2-C 14 (Schwartz) lorsque les quatre triphosphates sont présents la réaction est linéaire pendant 30 à 60 mn à 30°C avant de s'incurver vers un palier. En phase linéaire et à demi-saturation de substrat (0,3 à 0,5 μM de chaque triphosphate par milligramme de protéine), la vitesse d'incorporation individuelle est en moyenne de 6 μmM en 30 mn à 30°C par milligramme de protéine de la fraction enzymatique. L'addition de fraction P_1, lorsque l'incorporation de nucléotides se trouve arrêtée permet une nouvelle synthèse de RNA (*fig.* 2).

Le tableau I résume l'action de différents facteurs sur l'incorporation. Le produit formé, détruit par la ribonucléase et l'alcali est de l'acide ribonucléique (RNA). Le système est sensible à la désoxyribonucléase, à l'actinomycine D, à l'omission d'un triphosphate ou des ions Mn^{++}: il est clair que la plus grande partie de la synthèse est sous le contrôle de la RNA-polymérase dépendant du DNA (5). La fraction P_1, contient

en outre une polynucléotide phosphorylase très active, probablement responsable de la sensibilité du système à l'égard des ions phosphates. La polynucléotide phosphorylase fonctionne avec les ribose-nucléoside-diphosphates contenus en impuretés dans les triphosphates ou produits par hydrolyse de ceux-ci au cours de l'incubation. L'incorporation d'ADP-C 14 par la fraction P_1 est inhibée de plus de 50 % par addition des quatre triphosphates dans les conditions où la RNA-polymérase fonctionne.

TABLEAU I.

Incorporation de CTP-α-P 32 *dans diverses conditions.*

Additions.	μmM CTP incorporé à 30°C pendant 30 mn.	Pourcentage par rapport au système complet (%).
Système complet	6,0	100
Sans ATP	2,2	37
» GTP	4,3	72
» UTP	3,2	53
» ATP ni GTP ni UTP	2,4	40
» Mn^{++}	3,9	65
Système complet + 10 μg DNase	3,3	55
» » + 1 μg RNase	1,8	30
» » + 20 μg actinomycine D	2,3	38
» » + 2 μM phosphate	0,6	10
» + fraction nucléique de *E. coli*	13,8	230

Le système complet comprend, pour un volume final de 1 ml : Tris pH 7,3 : 10 μM; Mg^{++} : 3 μM; Mn^{++} : 3 μM; ATP, GTP, CTP, UTP : 0,25 μM; chacun; CTP-α-P 32 : 0,005 μM (activité spécifique 6.10^7 c/m/μM); KCl, 400 μM; acides aminés au total, 106 μM (mélange de tous les acides aminés imitant en concentration la composition de la β-galactosidase); fraction P_1, 100 μg de protéines associées à 12 μg de DNA et 15 μg de RNA. Fraction nucléique de P_1 phénolé contenant 40 μg de DNA. A la fin de la réaction, on précipite les aliquots par l'acide trichloracétique (TCA) 5 %, on ajoute 2 mg de sérum-albumine comme entraîneur, on lave cinq fois avec le TCA 5 %; le précipité est repris dans l'ammoniaque et compté sur 4 000 coups.

La nature du RNA formé a été examinée par sédimentation dans un gradient de saccharose. La figure 1 montre le diagramme obtenu après extraction du RNA total du mélange de réaction par action conjointe du phénol et du dodécylsulfate. Alors que la courbe de densité optique montre des fractions migrant à 16 et 23 S, indiquant la présence de RNA ribosomal comme constituant de la fraction enzymatique toute la radioactivité reste dans la partie supérieure du tube et correspond à une gamme hétérogène de produits ne dépassant pas 8 S. Ce diagramme n'est pas sensiblement modifié par le mode d'extraction ou la durée d'incubation du système. Nous n'avons jamais observé une association de la radioactivité avec le RNA à haut poids moléculaire.

Les expériences suivantes montrent que le RNA synthétisé reste étroitement associé à des particules sédimentables dans le mélange réactionnel. La centrifugation de celui-ci à 10 000 g pendant 20 mn permet de séparer

de façon assez reproductible un sédiment riche en fragments de membranes contenant 60 % de la radioactivité totale incorporée (*fig.* 2). Si le système a été traité par la DNase à la fin de l'incubation, ce pourcentage s'abaisse à 40 %. Par l'actinomycine D on peut montrer que la partie sédimentée constitue le site de la polymérisation des triphosphates. Lorsque l'actinomycine est ajoutée au cours de l'incubation, l'augmentation de la radioactivité dans le sédiment est arrêtée presque complètement, alors que l'incorporation dans le surnageant n'est inhibée que de 20 à 30 %. 80 à 90 % de la radioactivité incorporée sont complètement sédimentables après 90 mn à 105 000 g. Il est possible que la fraction P_1, siège de la synthèse

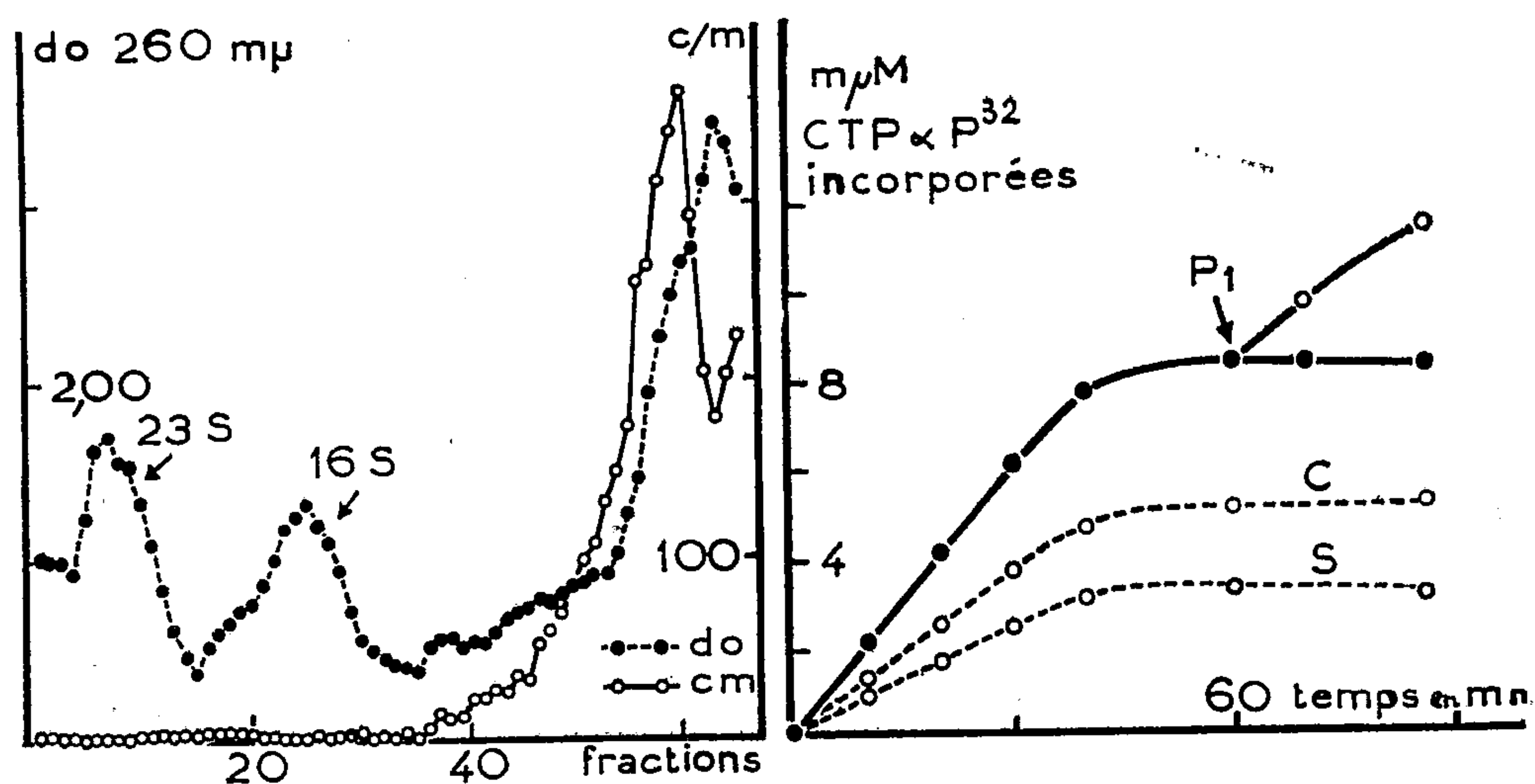


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Sédimentation du RNA marqué par le CTP-α-P 32.

Le RNA a été extrait par le phénol et le dodécylsulfate 1 %, précipité à l'éthanol, lavé plusieurs fois avec l'éthanol 70 %, redissout dans le TRIS, 10^{-2} M; Mg, 10^{-3} M, pH 7,3; placé en haut d'un gradient de saccharose 18-4 %, centrifugé 14 h à 25 000 t/mn (rotor SW 25). On a collecté sept gouttes par fraction, dont on a prélevé des aliquots pour la lecture de densité optique; le restant est précipité au TCA 5 % avec 2 mg de sérum-albumine par fraction. Après centrifugation et un lavage au TCA, le précipité est repris dans l'ammoniaque et compté avec le compteur Nuclear-Chicago automatique à courant gazeux.

Fig. 2. — Incorporation de CTP-α-P 32.

Conditions expérimentales comme dans le tableau. Cercles noirs : incorporation totale; courbe C : incorporation dans les fragments de membranes; courbe S : incorporation dans le surnageant; flèche : addition d'une dose de P_1 identique à la dose de départ; l'incorporation repart et montre que les substrats ne sont pas épuisés.

de RNA subisse au cours de la synthèse une certaine dissociation, mais le produit formé reste en grande partie associé aux fragments de membrane contenant les ribosomes actifs.

Au cours de nombreuses expériences nous avons vérifié que les facteurs agissant sur l'incorporation des triphosphates agissaient de façon parallèle sur l'incorporation des acides aminés et sur la synthèse de β-galactosidase.

Celle-ci n'étant possible qu'en présence d'inducteur (isopropyl-β*d*-thiogalactoside ou IPTG) nous avons recherché dans quelle mesure celui-ci modifiait la synthèse de RNA.

Nous avons effectivement observé une synthèse accrue en présence d'IPTG. La stimulation ne porte que sur l'incorporation des triphosphates et non sur celle des diphosphates, elle est faible et ne dépasse pas 20 %. Bien que nous ayons observé fréquemment ce phénomène, certaines préparations qui cependant formaient la β-galactosidase induite, ne nous ont pas permis de déceler une stimulation, sans que nous puissions expliquer la nature irrégulière de ce phénomène. La stimulation de la synthèse de RNA en présence d'IPTG n'a pu être observée qu'avec des fractions P_1 provenant des souches inductibles. Elle est trouvée soit dans le sédiment à 10 000 g soit dans le surnageant. Le diagramme de sédimentation en gradient de saccharose du RNA total n'est pas modifié.

Il est tentant de penser que l'augmentation de synthèse du RNA en présence d'IPTG est en rapport avec la création d'un RNA « messager » nouveau spécifique de la β-galactosidase, dont une partie serait faite au détriment d'autres « messagers », le bilan total ne traduisant qu'une augmentation relativement légère. Afin d'éprouver cette possibilité nous avons entrepris des expériences tendant à vérifier l'activité biologique du RNA synthétisé après induction du système. Cet RNA est isolé puis ajouté à un système bloqué par l'actinomycine. Les premiers résultats, qui seront décrits ultérieurement plus en détail, montrent qu'au moment de l'induction le système produit un RNA à poids moléculaire faible, déjà présent dans la souche constitutive, et capable de suppléer à l'inhibition exercée par l'actinomycine sur la synthèse de β-galactosidase. Il est clair que la polymérase incluse dans la fraction P_1, est amenée à synthétiser au moment de l'induction *in vitro* un RNA biologiquement actif et spécifique de la β-galactosidase.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(¹) Ce travail a bénéficié des subventions : Biologie moléculaire (Convention 61-FR-117), U. S. Department of Health, Education and Welfare (R-G 8764), U.S.A.F., E.O.A.R. 62-50.

(²) B. NISMAN et H. FUKUHARA, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1725.

(³) B. NISMAN, J. PELMONT, A. YAPO et J. DEMAILLY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 523.

(⁴) J. HURWITZ, *J. Biol. Chem.*, 233, 1959, p. 2351.

(⁵) M. CHAMBERLIN et P. BERG, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (U. S.), 48, 1962, p. 81.

(*Laboratoire d'Enzymologie microbienne, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

GÉNÉTIQUE BIOCHIMIQUE. — *Régulation de la transcription* DNA-RNA *messager intervenant dans la biosynthèse d'enzymes bactériens et l'expression des fonctions virales du phage* (1). Note (*) de MM. **Giuseppe Attardi, Shiro Naono, François Gros, Gérard Buttin** et **François Jacob**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les RNA messagers spécifiques intervenant dans la synthèse des enzymes bactériens de l'utilisation du galactose et dans l'expression des fonctions virales du phage ont été étudiés par adsorption sur colonne de DNA. Dans les deux cas, la régulation agit au niveau génétique en déterminant le taux de synthèse des RNA messagers correspondants.

L'induction de la synthèse d'enzymes est accompagnée d'un accroissement du taux de production des RNA messagers (RNAm) correspondants, comme le montre l'étude en gradient de densité des hybrides formés par ces RNAm avec les DNA homologues (2). Pour éliminer les complications qu'entraîne la formation d'hybrides non spécifiques, nous avons purifié les messagers spécifiques par chromatographie sur colonne de gélose-DNA (3). Les expériences consistent à adsorber à 60° le RNAm radioactif sur une colonne de DNA génétiquement homologue, dénaturé par la chaleur, et fixé dans de la gélose. Le lavage de la colonne par une solution NaCl 0,3 M + citrate Na 0,03 M (S_1) élimine le RNA non hybridé. Le lavage avec une solution 0,0015 M NaCl + 0,00015 Na citrate (S_2) élue le RNA hybridé. Nous avons vérifié avec du DNA et du RNA de *B. subtilis* que la composition en base du RNA élué par S_2 est voisine de celle du DNA. Cette technique a été appliquée à l'étude des RNAm spécifiques des enzymes de l'utilisation du galactose chez *E. coli* et des protéines impliquées dans la reproduction végétative du phage λ.

Pour les enzymes du galactose, E. coli K 12Hfr H, inductible (o^+) par le fucose et non lysogène a été cultivé pendant plusieurs générations, soit en glycérol + fucose (induit), soit en glucose (non induit). Un mutant opérateur constitutif (o^c) du système galactose a été cultivé en glycérol. Dans chaque culture le RNAm a été marqué par du ^{32}P pendant une durée égale à 0,5 % du temps de génération, puis purifié comme précédemment (2). Dans un *premier passage*, destiné à retenir les RNAm d'*E. coli* formant des hybrides avec le DNA de λ, le RNAm a été adsorbé sur une colonne de gélose renfermant un excès de DNA dénaturé du phage λ sauvage. La majorité de la radioactivité est alors libérée par lavage avec S_1 (seule, la petite fraction des RNAm totaux d'*E. coli* qui forme des hybrides spécifiques avec λ étant retenue et éluée par S_2). Les produits radioactifs contenus dans S_1 sont précipités par l'alcool, puis redissous dans une solution S_1. Une partie aliquote de cette préparation est alors utilisée pour un *deuxième passage* sur une colonne contenant du DNA de λdg (compre-

nant les gènes galactose (*Gal*) d'*E. coli*). A titre de témoin une autre fraction aliquote est également passée sur des colonnes contenant du DNA de λ sauvage. Dans chaque cas, on détermine la radioactivité éluée successivement par S_1 et S_2. La différence entre les deux éluats S_2 (sur λdg et λ) représente la quantité de RNAm capable de s'hybridiser avec les gènes *Gal* contenus dans λdg et non dans λ.

Les résultats de telles expériences sont rapportés sur le tableau (*haut*). On voit que : 1° Comme dans l'analyse des hybrides par gradient de densité ([2]), 0,2 à 0,4 % des RNAm totaux d'*E. coli* forme des hybrides avec le DNA de λ sauvage; ceci indique l'existence d'un petit segment homologue dans le DNA de λ et d'*E. coli*. 2° Chez les bactéries inductibles (o^+) cultivées en glucose (non induites), on ne peut déceler de RNAm s'hybridant spécifiquement avec les gènes *Gal* de λdg alors que chez les mêmes bactéries cultivées en glycérol + fucose (induites), 1 % du RNAm total s'hybride avec les gènes *Gal* et correspond vraisemblablement au RNAm spécifique de l'opéron *Gal*. 3° Chez le mutant constitutif (o^c) cultivé en glycérol (sans inducteur), 3 % du RNAm forme des hybrides spécifiques avec les gènes *Gal*. Des résultats similaires ont été obtenus au cours de plusieurs expériences mettant en jeu des cultures de bactéries o^+ ou o^c. Comme le temps d'exposition des cultures au ^{32}P est très court, il ressort de ces expériences que l'induction agit par accroissement du *taux* de synthèse du RNAm spécifique. Il semble bien exister une corrélation entre les taux de synthèse des RNAm spécifiques (s'hybridant avec les gènes *Gal*) et ceux des enzymes correspondants : si l'on mesure la galactokinase [dont la variation est strictement parallèle à celle des deux autres enzymes ([4])], on trouve chez les bactéries o^+ induites 10 à 12 fois plus, et chez les bactéries o^c non induites, 30 fois plus d'enzymes que chez les bactéries o^+ non induites sur glucose.

Radioactivité éluée après absorption des RNAm *sur colonnes de* DNA.

Origine du RNAm.		Colonne de DNA.		Radioactivité éluée (coups/mn) par S_1.	par S_2.	$S_2/S_1 \times 100$.
RNAm de l'opéron Gal.	Hfr H (o^+) induit (glycérol + fucose)	1er passage	DNA λ	118 390	127	0,11
			DNA λ	22 870	23	0,10
		2e »	DNA λ dg	22 120	254	1,15
	Hfr H (o^+) non induit (glucose)	1er »	DNA λ	105 530	161	0,15
			DNA λ	23 560	55	0,23
		2e »	DNA λ dg	26 970	36	0,13
	Mutant o^c constitutif (glycérol)	1er »	DNA λ	134 530	222	0,17
			DNA λ	60 070	120	0,20
		2e »	DNA λ dg	47 350	1 395	3,00
RNA des bacténes lysogènes	K 12 (λC_{I857}) (35° non induit)		DNA λ	57 890	227	0,39
	K 12 (λC_{I857}) (41 puis 35°) induit		DNA λ	38 490	4 889	12,70

Pour l'expression des fonctions virales du phage, à l'état de prophage et à l'état végétatif, on a étudié un *E. coli* K 12 lysogène pour un mutant thermoinductible de λ (λC_{I857}). A 35°, moins d'une bactérie sur 10^4 forme du phage alors qu'après 30 mn à 40° près de 100 % des bactéries se lysent en libérant du phage [5]. Une culture de ces bactéries à 35° en milieu minéral + glycérol a été divisée en deux fractions. L'une maintenue à 35°, l'autre portée 30 mn à 41° puis replacée à 35°. Dans ces deux fractions, le RNAm a été marqué et adsorbé sur colonne de gélose contenant du DNA de λ. Les résultats d'une telle expérience sont rapportés sur le tableau (*bas*). On voit que : 1° Chez les bactéries cultivées à 35°, où le prophage n'est pas induit, seule une faible fraction de RNAm (semblable à celle observée avec le RNAm de bactéries non lysogènes) forme des hybrides spécifiques avec le DNA de λ. 2° Chez les bactéries où le développement du prophage a été induit par un séjour de 30 mn à 41°, une proportion importante des RNAm totaux forme des hybrides avec le DNA de λ. Le DNA de λ n'est donc pas transcrit en RNAm de façon appréciable lorsqu'il est à l'état de prophage mais seulement après induction, pendant la phase végétative.

L'ensemble de ces résultats démontre donc que les phénomènes de régulation, impliqués tant dans la biosynthèse des enzymes bactériens que dans l'expression des fonctions virales du phage, opèrent au niveau du matériel génétique en réglant le taux de transcription en RNAm spécifique.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Science Foundation », du Fonds de Développement de la Recherche Scientifique et Technique et du Commissariat à l'Énergie Atomique.

(2) G. Attardi, S. Naono, F. Gros, S. Brenner et F. Jacob, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2303.

(3) E. T. Bolton et B. J. Mc Carthy, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 48, 1962, p. 1390.

(4) G. Buttin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1233.

(5) R. Sussman et F. Jacob, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1517.

(*Laboratoire d'Enzymologie du C. N. R. S. à Gif-sur-Yvette,*
Services de Biochimie cellulaire et de Génétique microbienne,
Institut Pasteur, Paris.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Inhibition par le coenzyme A de l'oxydation du β-hydroxybutyrate en présence de sarcosomes de cœur de Porc.* Note (*) de M[lle] **Danièle Gautheron** et M. **Yves Gaudemer**, présentée par M. Robert Courrier.

L'addition de coenzyme A au milieu d'incubation de sarcosomes de muscle cardiaque de Porc inhibe fortement l'oxydation du β-hydroxybutyrate ajouté comme seul substrat d'oxydation.

Dans un précédent travail ([1]) nous avons décrit les effets inhibiteurs du malonate observés en présence de sarcosomes de muscles cardiaque et utérin de Porc, sur l'oxydation du β-hydroxybutyrate et sur les phosphorylations oxydatives qui l'accompagnent. Les résultats présentés suggéraient que les inhibitions produites par le malonate pouvaient être dues à une compétition entre le β-hydroxybutyrate et le malonate, vis-à-vis coenzyme A, pour se transformer en dérivés acyl-coenzyme A : le malonyl-coenzyme A du se formant de préférence au β-hydroxybutyryl-coenzyme A, empêche ainsi l'oxydation du β-hydroxybutyrate. On pouvait raisonnablement penser que l'addition de coenzyme A réduit au milieu réactionnel permettrait de lever l'inhibition de l'oxydation du β-hydroxybutyrate provoquée par le malonate.

Une série d'expériences faites avec les sarcosomes de muscle cardiaque de Porc en présence de coenzyme A réduit n'ont pas permis de lever régulièrement l'inhibition de l'oxydation du β-hydroxybutyrate provoquée par le malonate. Mais ces expériences montrent que l'addition de coenzyme A réduit inhibe l'oxydation du β-hydroxybutyrate par les mitochondries de cœur.

Les résultats obtenus font l'objet de la présente Note.

La préparation des sarcosomes et les mesures de consommation d'oxygène sont faites comme précédemment ([2]); afin de faciliter l'accès du coenzyme A les sarcosomes subissent un traitement hypotonique dans une solution d'adénosine triphosphate $1,5.10^{-3}$ M, soit dans de l'eau distillée, soit dans du saccharose 0,08 M. Les particules sous-mitochondriales de transfert d'électrons (ETP) ont été préparées à partir de sarcosomes congelés à — 20° par traitement à la digitonine, selon la technique de Devlin et Lehninger ([3]).

Afin de ne pas épuiser l'adénosine triphosphate du milieu (ce qui risquerait d'empêcher la formation des acyls-coenzyme A) les mesures sont faites en absence d'hexokinase.

Des lots de coenzyme A réduit de différentes provenances ont été employés : 1[er] et 4[e] lots (SIGMA Chemical C[o]); 2[e], 3[e] et 5[e] lots (PABST Lab.).

Le tableau ci-dessous montre les résultats obtenus.

Nº	Particules.	TH (*).	Lot de coenzyme A.	Mode d'addition du coenzyme A.	ATP (**).	Temps des mesures (mn).	Inhibition de la consommation de O_2 par le coenzyme A (%).
I.	Sarcosomes entiers, lavés, milieu glucosé........	*a*	1er	Temps o des mesures	0	15	— 90
						20	— 89
						15	— 56
II.	Sarcosomes entiers, milieu glucosé..............	*a*	2e	» »	0	16	— 37,5
						22	— 26,5
III.	Sarcosomes entiers, pas de glucose..............	*b*	3e	Temps o des mesures	+	15	— 47
						25	— 47
				Préincubation 10 mn avant les mesures	+	15	— 48
						25	— 45
IV.	Particules sous-mitochondriales...............	-	4e	Temps o des mesures	0	20	—100
V.	Particules sous-mitochondriales..........	-	5e	» »	0	15	— 60

(*) TH, traitement hypotonique : *a*. dans une solution de saccharose 0,08 M, ATP, $1,5.10^{-3}$ M; *b*. dans une solution d'ATP $1,5.10^{-3}$ M dans l'eau distillée.

(**) Addition supplémentaire d'adénosine triphosphate (ATP) 3.10^{-3} M dans le milieu d'incubation.

Mesures effectuées en milieu Kielley contenant du diphosphopyridine nucléotide oxydé; β-hydroxybutyrate $1,5.10^{-2}$ M; coenzyme A réduit $2,3.10^{-3}$ M. Atmosphère *air*, pH 7,1; 30°.

Les nombres présentés montrent que dans tous les cas il y a inhibition de l'oxydation du β-hydroxybutyrate par le coenzyme A, même si l'on a affaire à des particules sous-mitochondriales (ETP type Lehninger) et quel que soit le lot de coenzyme A utilisé. Ce dernier fait permet de dire que l'inhibition observée peut difficilement être attribuée à des impuretés présentes dans le coenzyme A. Il est intéressant de constater que l'addition d'adénosine triphosphate 3.10^{-3} M (tableau, groupe III) qui devrait favoriser la formation du β-hydroxybutyryl-coenzyme A et ainsi son oxydation ([1]), ne modifie en rien les effets provoqués par le coenzyme A.

Ces effets sont difficiles à expliquer dans l'état actuel de nos recherches. De plus, ils diffèrent de ceux obtenus par Lardy et Mc Murray ([5]) avec des particules sous-mitochondriales soniques de foie. Ces auteurs faisaient incuber leurs particules en présence de β-hydroxybutyrate; l'addition de coenzyme A, $6,7.10^{-5}$ M au temps o des mesures, ou la préincubation des particules avec du coenzyme A avant l'addition du substrat, ne provoquait aucune inhibition de la consommation d'oxygène et avait même tendance à l'augmenter légèrement. Les différences observées peuvent être dues au type des particules utilisées par ces auteurs et à la concentration du coenzyme A qui est beaucoup plus élevée dans nos expériences.

La signification biologique du phénomène observé est à l'étude.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) D. GAUTHERON et Y. GAUDEMER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 200.

(2) D. GAUTHERON, Y. GAUDEMER et F. ZAJDELA, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 43, 1961, p. 193.

(3) T. M. DEVLIN et A. L. LEHNINGER, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 1586.

(4) W. P. MC CANN, *J. Biol. Chem.*, 226, 1957, p. 15.

(5) H. A. LARDY et W. C. MC MURRAY, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 754.

(*Laboratoires de Chimie biologique, Faculté des Sciences de Lyon,*
93, *rue Pasteur, Lyon,*
et *Faculté des Sciences de Paris,*
96, *boulevard Raspail, Paris.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Rôle des catécholamines dans la réponse vasodilatatrice périphérique aux dérivés de l'acide nicotinique. Tachyphylaxie et effet compensateur.* Note (*) de M. **Louis Chevillard** et Mlle **Marie-Claude Laury**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'activité vasodilatatrice périphérique de l'acide nicotinique peut être inhibée par perfusion lente et prolongée d'adrénaline, de noradrénaline ou après traitement à la guanéthidine. Le nombre des réponses vasodilatatrices qui font suite à des injections successives de nicotate est très fortement augmenté après déplétion des catécholamines de l'organisme par la réserpine.

L'injection du sel de sodium de l'acide nicotinique ou d'un certain nombre de ses esters provoque une vasodilatation périphérique qui est facilement observable sur l'oreille du Cobaye éveillé. On note, lors de la répétition des injections à de courts intervalles, une diminution et même, souvent dès la seconde dose, la disparition de la réponse vasodilatatrice (1). Ce phénomène correspond à celui défini par le terme de « tachyphylaxie ».

Après perfusion de nicotate dans des conditions qui ne provoquent pas de vasodilatation ou après injection de divers analogues de structure non vasodilatateurs, on abolit l'effet vasomoteur local d'une dose normalement active de nicotate (2).

La réaction inhibitrice peut être localisée à une seule oreille, par dépôt répété, *in situ*, de nicotate de méthyle. Une injection ultérieure intramusculaire, d'une dose active de cette même substance provoque la vasodilatation de l'autre oreille, alors que la réponse de l'oreille précédemment traitée est nulle ou très faible (3).

On peut penser que, dans chacune des différentes conditions énumérées, tous les récepteurs locaux responsables de la vasodilatation se trouvent, au moment de l'injection d'une dose active de nicotate, saturés par le traitement antérieur.

Une autre hypothèse peut aussi être émise : l'inhibition de l'effet vasodilatateur par administration de doses répétées serait due à un effet compensateur de l'organisme (3). La tachyphylaxie s'établirait grâce à une libération locale de catécholamines ou à une intervention du système sympathique. Nous nous sommes proposé de vérifier ces possibilités.

Chez le Cobaye éveillé, la perfusion préalable, lente et prolongée d'adrénaline (48 μg en 1 h) dans une des jugulaires préparée à l'avance, annule cinq fois sur six la réponse vasodilatatrice d'une dose de nicotate normalement active. La noradrénaline perfusée, dans ces conditions, chez quatre cobayes, abolit deux fois et diminue une fois, la réponse au nicotate.

On discute encore, en ce qui concerne l'adrénaline et la noradrénaline : 1° sur l'origine et l'emplacement de leurs dépôts, sur l'importance et le rôle de ceux-ci; 2° sur leur lieu d'action et la part qui revient à l'une ou à l'autre de ces amines dans les mécanismes compensateurs.

Mises à part les variations individuelles dans une même espèce il a été observé, pour les deux amines, des différences de teneur ainsi que des variations de sensibilité à l'apport exogène de ces substances selon les conditions de vie, de saison, d'âge, de race et d'espèce. Ces inconnues et variables peuvent être, en partie, la cause des différences observées et des diverses interprétations qui ont été données aux résultats de recherches se rapportant aux catécholamines.

Parmi les substances connues pour avoir une action déplétive sur les catécholamines de l'organisme, nous avons utilisé la réserpine, la guanéthidine et le brétylium. Dans nos conditions expérimentales (sous réserve de modifications d'utilisation : dose, moment d'observation, etc.), nous n'avons pas observé, chez le Cobaye, traité au brétylium, de changement dans le nombre de réponses au cours de l'administration de doses répétées de nicotate.

Après un traitement quotidien par la guanéthidine à la dose de 20 mg/kg/jour I. M., nous avons noté une inhibition totale de la vasodilatation dans 50 % des cas aussitôt après une deuxième et une quatrième injection et une réponse très affaiblie dans les autres cas. Il semble donc que les mesures ont été effectuées pendant la phase de libération des catécholamines.

La réserpine est connue pour provoquer une déplétion générale de l'organisme en certaines amines biologiques, particulièrement en catécholamines. Le phénomène comporte deux phases. Dans un premier temps qui correspond à la libération des amines de leurs dépôts, on assiste à un renforcement des mécanismes adrénergiques. Au cours de la seconde période, on observe une déplétion générale des catécholamines. D'après Fleming et Trendelenburg (1), ce moment se situerait chez le Chat, au 4e jour d'un traitement quotidien à faible dose.

Nous avons traité 16 cobayes dans ces conditions (100 μg/kg/jour I. P.) et étudié le 4e jour, le comportement des animaux lors de l'administration de doses répétées de nicotate de sodium (5 mg/kg I. M.) à brefs intervalles. Alors que, chez l'animal non traité, le nombre des réponses vasodilatatrices est de 1 ou 2 rarement plus, 11 des animaux traités à la réserpine ont présenté une augmentation importante du nombre des réponses; parmi ceux-ci, neuf cobayes ont répondu, cinq, six ou sept fois de suite. Chez un certain nombre de ces derniers, la durée de vasodilatation de la dernière injection a été supérieure à 2 h, alors que celle-ci chez l'animal témoin, est de l'ordre de 15 à 20 mn. Pour six de ces animaux, l'intensité de la vasodilatation a été supérieure dès la première injection.

Les modalités d'action des trois substances étudiées : guanéthidine, brétylium et réserpine ne sont pas identiques, ces produits agissant différemment sur les divers lieux de mise en réserve des amines catéchiques. Nos résultats sont en accord avec ceux de : 1° de Cass et coll. (5) qui observent que la déplétion des catécholamines par la guanéthidine est

plus lente que celle produite par la réserpine; 2° avec ceux de Harrison et coll. ([6]) qui suggèrent qu'il doit exister une différence dans les mécanismes par lesquels la guanéthidine et la réserpine abaissent le contenu en noradrénaline des tissus.

L'activité de certaines substances sympathicomimétiques, telle que l'éphédrine serait sous la dépendance des catécholamines. C'est ainsi que l'utérus isolé de Cobaye présente sous l'action de doses répétées d'éphédrine le phénomène de tachyphylaxie. Celle-ci peut être levée par apport exogène de catécholamines ([7]). Nous observons le phénomène inverse avec le nicotate de sodium, substance vasodilatatrice. Ce produit, lors d'injections répétées, provoque très rapidement le phénomène de tachyphylaxie. Chez l'animal préalablement soumis à un traitement à la réserpine, on peut augmenter l'intensité et la durée de la réponse vasodilatatrice ainsi que le nombre de réponses successives.

L'adrénaline et la noradrénaline semblent donc jouer un rôle important dans le développement de certains cas de tachyphylaxie, la présence ou l'absence de ces amines suivant la substance étudiée, pouvant provoquer ou abolir ce phénomène.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

([1]) L. Chevillard et H. Giono, *J. Physiol.*, 44, 1952, p. 238 et *Actualités pharmacologiques*, 12e série, Masson, Paris, 1959, p. 144.
([2]) L. Chevillard et M. Cl. Laury, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3746.
([3]) H. Giono et L. Chevillard, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1918; L. Chevillard H. Giono, M. Ranson et M. Cl. Laury, *J. Physiol.*, 52, 1960, p. 49.
([4]) W. W. Fleming et U. Trendelenburg, *J. Pharm. exp. Thérap.*, 133, 1961, p. 41.
([5]) R. Cass, R. Kuntzman et B. B. Brodie, *Proc. Soc. exp. Biol.*, 103, 1960, p. 871.
([6]) D. C. Harrison, C. A. Chidsey et R. H. Goldman, *Fed. Proc.*, 21, 1962, p. 125.
([7]) G. Valette et Ch. Masse, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 260.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie biochimique, École pratique des Hautes Études, Collège de France, Paris.*)

SÉROLOGIE. — *Électrophorèse des protéines du sérum de* Triturus cristatus *Laur.*, Triturus marmoratus *Latr. et de leur hybride naturel*, Triturus Blasii *de l'Isle.* Note (*) de M. **Vassili Kiortsis** et Mme **Ismène-Melpomène Kiortsis**, transmise par M. Émile Guyénot.

Les électrophérogrammes du sérum de deux espèces de Tritons montrent des différences caractéristiques, aussi bien dans le nombre que dans la quantité et la répartition des fractions protéiniques. Celui de leur hybride naturel présente une configuration particulière avec apparition d'une fraction protéinique nouvelle, n'existant pas chez les espèces parentales.

Parmi les méthodes biochimiques modernes qui présentent un intérêt pour la Zoologie systématique il faut mentionner l'électrophorèse sur milieu solide, papier, gélose, gel d'amidon, de liquides organiques tels que le sang, l'hémolymphe et analogues. Grâce à cette technique on a pu mettre en évidence des différences spécifiques chez nombre d'espèces animales. Bien que la véritable signification de ces différences, qui portent sur le nombre et la quantité relative des fractions protéiniques, sur leur vitesse de migration et sur leurs affinités, tinctorielles et autres, soit encore assez énigmatique, des tentatives d'interprétation, physiologique ou phylogénétique, apparaissent depuis quelque temps, dans la litterature (1). Quel que soit le sort que réserve l'avenir à ces spéculations, un fait semble maintenant établi. Il ressort des investigations récentes qu'à chaque espèce animale étudiée, et abstraction faite des modifications dues à l'état physiologique, ontogénique ou écologique des individus, correspond un électrophérogramme caractéristique, qui la distingue des espèces voisines. Si ce caractère a, comme on le présume, une origine héréditaire, il serait intéressant de comparer les électrophérogrammes des hybrides d'espèces avec ceux de leurs parents.

Selon W. Fox, H. C. Dessauer et L. T. Maumus (2) il y a peu d'études électrophorétiques consacrées à l'hérédité des protéines chez les hybrides.

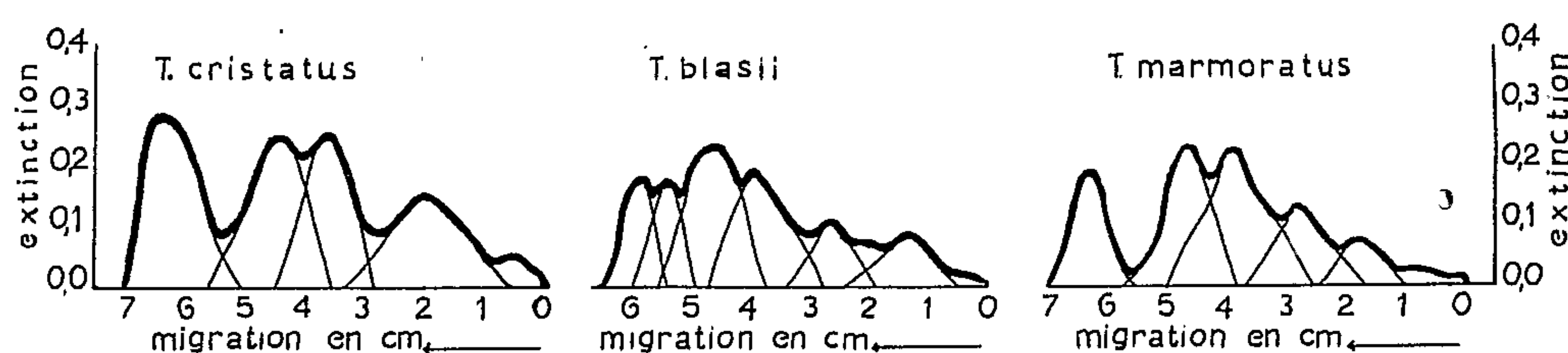
Ces auteurs ont étudié les protéines du sang de deux espèces de crapauds américains (*Bufo fowleri*, *B. valliceps*) et de leur hybride naturel. La configuration générale de l'électrophérogramme de l'hybride apparaît comme une superposition des fractions protéiniques des parents. Ils n'ont pas trouvé de fraction nouvelle chez l'hybride (« hybrid substance »), mais ne nient pas la possibilité de formation d'une telle substance. D'ailleurs, Brandt et coll. en ont trouvé une dans le sang des hybrides poule-faisan (3).

Il existe chez les Batraciens Urodèles un hybride naturel célèbre : c'est le *Triturus blasii* de l'Isle qu'on trouve en France dans la zone de chevauchement des aires géographiques des espèces parentales, *Triturus cristatus* Laur. et *T. marmoratus* Latr., dans une proportion de 4,7 %. Une étude

approfondie de cet hybride a été faite, dernièrement, par M. Louis Vallée ([4]). Grâce au concours de ce spécialiste nous avons pu procéder à l'électrophorèse sur papier du sérum sanguin des espèces sympatriques parentales et de leur produit d'hybridation. La technique utilisée fut celle décrite par nous dans une publication antérieure ([5]).

La formule électrophorétique de *T. cristatus* est bien connue (*fig.* 1). A la fraction unique rapide (A, albumines ?) succèdent deux fractions de vélocité moyenne (I et II), rapprochées dans l'espace mais très distinctes. Vient enfin une dernière fraction (III) lente, étalée et probablement composite.

Chez *T. marmoratus* on a dénombré cinq fractions. La plus rapide, unique, est, relativement, moins importante que chez *T. cristatus*, les pourcentages relatifs étant de 16,6 et 28,9 %. Suit un fossé, sans protéines,



et, à une certaine distance, s'isolent les deux fractions moyennes (I et II) qui, par leur vitesse de migration et leur importance quantitative, semblent homologues des fractions correspondantes de *T. cristatus*. Dans la région des protéines lentes on distingue, chez *T. marmoratus*, deux fractions assez étroites à la place de l'unique, large fraction de *T. cristatus*.

L'image qu'offre l'électrophérogramme de l'hybride diffère sur plusieurs points de celle des parents. Les fractions les plus rapides sont ici au nombre de deux. Leurs pourcentages totalisent 27,9 % ce qui correspond, quantitativement, à la fraction unique A de *T. cristatus*. Si l'on ne prend en considération que la fraction A_1 de *T. blasii* on voit qu'elle est équivalente, tant par sa vitesse de migration que par sa densité optique, à la fraction A de *T. marmoratus*.

Conclusions. — L'étude comparative de ces résultats montre que l'électrophérogramme de l'hybride reste dans le cadre du genre *Triturus*. La vitesse de migration maximale, inférieure à 8 cm, et le nombre des fractions reconnaissables, sont bien dans l'ordre de grandeur des valeurs obtenues chez les autres espèces du genre. L'hybride se singularise par la présence de deux fractions rapides (albumines ?) au lieu d'une. Il est assez remarquable que dans le cas de l'hybridation naturelle que nous avons examiné, c'est cette particularité qui caractérise surtout l'hybride. Or, il est communément admis que « les différences génétiques majeures

entre espèces sont localisées dans les globulines, puisque les hybrides diffèrent de l'espèce parentale surtout par cette fraction du sérum » (6). Or, nos observations montrent que ce n'est pas toujours le cas et que les fractions les plus rapides du sérum peuvent aussi présenter chez l'hybride des différences notoires.

(*) Séance du 2 janvier 1963.
(1) *Arch. Biochem.* 71, 1957, p. 11.
(2) *Comp. Biochem. Physiol.*, 3, 1961, p. 52.
(3) *Arch. Biochem.*, 36, 1952, p. 11.
(4) *Mém. Soc. Zool. France*, 31, 1959, p. 1.
(5) *Rev. Suisse Zool.*, 67, 1960, p. 119.
(6) *Genetics*, 45, 1960, p. 173.

(*Laboratoire et Musée zoologique, Université d'Athènes.*)

CANCÉROLOGIE. — *L'effet du 5.5-diméthyl-2.4-oxazolidinedione sur l'ascite tumorale d'Ehrlich chez la Souris.* Note (*) de M. **Gabriel G. Nahas**, présentée par M. Albert Policard.

Un donneur de proton organique, le 5.5-diméthyl-2.4-oxazolidinedione (DMO) exerce en injection intrapéritonéale, une inhibition marquée de la croissance de l'ascite tumorale d'Ehrlich de la Souris. Cette propriété est perdue lorsque le DMO est titré avec NaOH à pH 7,40.

Warburg a été le premier à signaler l'augmentation marquée du métabolisme anaérobique des cellules cancéreuses ([1]). Cette glycolyse anaérobique s'accompagne d'une augmentation de la production d'acide lactique et d'une diminution du pH intracellulaire ([2]). Il paraissait donc intéressant d'étudier l'effet de la modification de l'équilibre acidobasique sur la croissance cellulaire anormale. Une telle expérience simple en elle-même n'est pas aisée parce que, comme l'a montré Jacobs ([3]), il est très difficile de modifier rapidement le pH intracellulaire. La membrane cellulaire est, en effet, peu perméable aux corps ionisés tels les acides forts ou les bases fortes. Par ailleurs, la plupart des acides ou bases organiques sont métabolisés dès qu'ils ont pénétré dans la cellule où ils exercent, en outre, des propriétés métaboliques ou pharmacologiques particulières. Il a été démontré toutefois que deux corps organiques : le tri(hydroxyméthyl)-aminométhane (THAM), une base faible (pH 10,2; pK 7,8) et le 5.5-diméthyl-2.4-oxazolidinedione (DMO), un acide faible (pH 4,2; pK 6,1) pénètrent rapidement dans les espaces intracellulaires en y produisant des changements de pH sans être métabolisés. Les propriétés du DMO ont été décrites par Waddell et Buller (1959) ([4]); celles du THAM par Nahas (1962) ([5]).

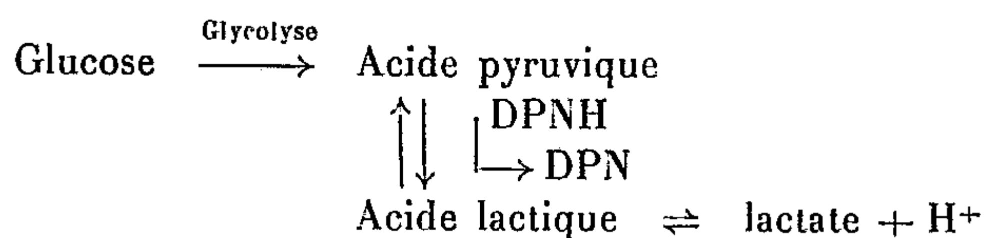
	NaCl 0,15 mol.	THAM 0,3 mol.	DMO 0,125 mol, pH 4,2.	DMO 0,12 mol, pH 7,40.
Nos des souris....	30.	30.	30.	30.
Survie moyenne...	12,2 ± 4,3 (*)	11,6 ± 2,8 (P = 0,35)	16,6 ± 2,6 (P < 0,001) (**)	10,8 ± 3,0 (P = 0,50)
Poids moyen :				
1er jour.....	20,4 ± 1,3	20,6 ± 1,6	20,7 ± 1,8	19,3 ± 1,7
10e »	28,5 ± 1,8	27,4 ± 2,2	21,6 ± 1,7	26,8 ± 2,9

(*) $\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma\Delta^2}{n-1}}$.

(**) Trois animaux qui survécurent au-delà de 30 jours sans présenter de tumeurs ne sont pas inclus dans cette donnée statistique.

On utilisa 120 souris de souches Parris pesant de 18 à 22 g. On injectait d'abord chaque animal avec 1/10 ml de sérosité prélevée d'un animal donneur atteint d'ascite tumorale d'Ehrlich. Le liquide injecté contenait de 4 à 5 millions de cellules par millilitre. On séparait les animaux en

quatre groupes égaux et deux jours après l'inoculation des cellules néoplasiques, on faisait pendant dix jours des injections intrapéritonéales quotidiennes de 1 ml de solution solée isotonique au groupe témoin de 1 ml de THAM 0,3 mol (36 mg) et de 1 ml de DMO, 0,125 mol (16 mg) à deux autres groupes. De plus, on injectait au quatrième groupe 1 ml de DMO 0,125 mol neutralisé à pH 7,40 avec NaOH. Les résultats de ces expériences sont donnés par le tableau. Les animaux traités avec le DMO ont une survie moyenne nettement plus prolongée que les souris témoins ou celles recevant du THAM, ou du DMO neutralisé à pH 7,40. Par ailleurs, le 10e jour après inoculation, les souris témoins et celles recevant du THAM ou du DMO à pH 7,40 présentent une augmentation de poids significative due à la croissance rapide de la tumeur d'Ehrlich. Au contraire, le poids des animaux traités avec le DMO acide (HDMO) a peu changé. L'activité antitumorale du HDMO est faible comparée à celle du gaz moutarde (HN_2). Sugiura et Creech (1956) [6] ont, en effet, montré que 0,5 mg/kg de HN_2 injecté journellement pendant 2 jours chez la Souris atteinte d'ascite tumorale d'Ehrlich produit un arrêt, puis une régression de la tumeur. Le mécanisme par lequel le DHMO inhibe la croissance de l'ascite tumorale d'Ehrlich doit être établi. La propriété acide du HDMO pourrait être en cause. En effet, dans les cellules cancéreuses l'acide pyruvique, produit terminal de la glycolyse cellulaire est réduit par le diphosphopiridine nucléotide réduit (DPNH) pour donner de l'acide lactique. Cette réaction se produit parce que l'absence d'un cytochrome le coenzyme réduit ne peut être reconverti en DPN oxydé suivant le schéma décrit par Boxer et Devlin [7].



Si l'on augmente la quantité d'acide dans cette réaction, on pourrait forcer l'équilibre vers la gauche suivant la loi d'action de masse. Un déplacement de cette réaction vers la gauche pourrait donc diminuer l'activité glycolytique de la cellule cancéreuse et ainsi diminuer sa croissance. Le fait que le DMO titré à pH 7,40 avec NaOH, perd son action antitumorale serait en faveur de cette hypothèse. Dans ce cas, d'autres donneurs de protons intracellulaires devrait aussi inhiber la croissance de l'ascite tumorale d'Ehrlich. A cet égard, le CO_2 fut essayé dans un groupe qui furent soumis à un mélange de 2 % de CO_2, 21 % de O_2 et 77 % de N_2 3 h chaque jour pendant 10 jours. Ce traitement n'eut pas d'influence sur la croissance de l'ascite tumorale d'Ehrlich. Il semblerait donc que la propriété inhibitrice du HDMO sur la croissance des tumeurs d'Ehrlich ne soit pas seulement liée à son caractère de donneur de proton.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) O. WARBURG, *Ueber den Stoffwechsel der Tumoren*, Springer, Berlin, 1926.

(2) E. RACKER et R. WU, *Ciba Foundation Symposium : On the Regulation of Cell Matoblism*, Little Brown, Boston, 1959.

(3) M. H. JACOBS, *Amer. J. Physiol.*, 51, 1920, p. 321.

(4) W. J. WADDELL et T. C. BUTLER, *J. Clin. Inv.*, 38, 1959, p. 720.

(5) G. G. NAHAS, *Pharmacol. Rev.*, 14, 1962, p. 447.

(6) K. SUGIURA et H. J. CREECH, *Annals, N. Y. Acad. Sc.*, 63, 1956, p. 962.

(7) G. E. BOXER et T. M. DELVIM, *Science*, 134, 1961, p. 1495.

(College of Physicians and Surgeons, Université Columbia, New-York, N. Y.)

BIOLOGIE PARASITAIRE. — *Hyper-β_2-macroglobulinémie au cours de la trypanosomose expérimentale du Lapin à* Trypanosoma equiperdum. Note (*) de M. **Paul Mattern**, Mlle **Jeanne Duret** et M. **Raymond Pautrizel**, présentée par M. Robert Courrier.

L'évolution de la trypanosomose expérimentale du Lapin à *Trypanosoma equiperdum* s'accompagne d'une augmentation considérable du taux sérique de la β_2-macroglobuline. La suppression des trypanosomes par une thérapeutique appropriée provoque rapidement une diminution puis une normalisation du taux sérique de cette globuline.

L'infestation de l'organisme humain ou animal par les agents pathogènes appartenant au genre *Trypanosoma* s'accompagne de perturbations humorales considérables, en particulier au niveau de l'équilibre protéinique. Il en est ainsi lors de la trypanosomose expérimentale du Lapin à *Trypanosoma equiperdum* [1] à laquelle se rapporte le présent travail.

L'utilisation de la technique d'analyse immunoélectrophorétique de Grabar et Williams [2] dont on connaît le remarquable pouvoir de résolution pour l'étude analytique des protéines des milieux biologiques complexes permettait d'espérer une meilleure connaissance de ces perturbations protéiniques sériques.

Nous présentons ici les résultats obtenus par ce procédé, complétés par ceux donnés par les protéinogrammes électrophorétiques habituels. Enfin, seront indiqués les rapports avec la présence et l'évolution de certaines propriétés anticorps des sérums des animaux parasités.

Matériel et méthodes. — *Les lapins.* — A des animaux adultes sont inoculés 2.10^7 trypanosomes récoltés sur des rats blancs (souche Vistar-Commentry) en phase d'hyperparasitémie. Dans ces conditions, les lapins commencent une maladie mortelle en cinq semaines environ, caractérisée par une cachexie progressive accompagnée d'un syndrome neurologique de type paralytique.

Dans le cas présent cependant, les animaux furent soumis trois semaines après leur infestation à une thérapeutique trypanocide, en l'occurence le mélarsène-BAL.

Analyse immuno-électrophorétique. — La technique adoptée est la microméthode de Scheidegger [3]. La révélation immunologique a été opérée avec un immun sérum de chèvre antiglobulines de lapin. Tous les examens sont conduits par comparaison avec un sérum de lapin témoin (mélange de 12 sérums d'animaux normaux).

Étude des protéinogrammes. — Elle est réalisée par électrophorèse sur papier Arches, en cuve fermée, suivie de coloration par le bleu de bromophénol, puis d'une évaluation par planimétrie des courbes densitométriques obtenues.

Recherche des anticorps spécifiques. — On s'est adressé à deux propriétés des anticorps des sérums des animaux trypanosomés.

1° La propriété de fixer le complément en présence d'un antigène spécifique; il s'agit en l'occurence d'un antigène préparé selon un procédé original et qui est constitué uniquement par des corps parasitaires ([4]).

2° La propriété d'agglutiner des corps parasitaires vivants de *Trypanosoma equiperdum* ([5]).

RÉSULTATS. — Le fait majeur est le suivant : dès le 5e jour après l'inoculation expérimentale, le taux de la macroglobuline (β_2-M) sérique augmente considérablement, ce qui se traduit sur les diagrammes immuno-

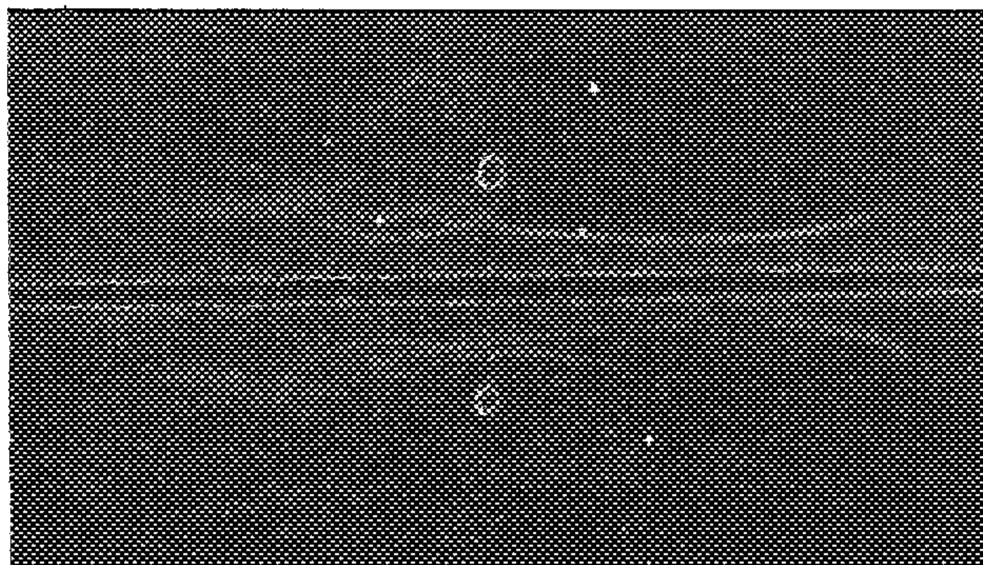


Fig. 1. — Analyse immuno-électrophorétique révélée par l'immun sérum de chèvre antiglobulines de lapin.
En haut : Sérum témoin (mélange de sérums normaux).
En bas : Sérum de lapin atteint de trypanosomose expérimentale à *Trypanosoma equiperdum* (20 jours après l'inoculation).

électrophorétiques par l'apparition d'un trait de précipitation correspondant très intense, alors que ce trait est absent ou très ténu au niveau du sérum témoin (*fig.* 1). Le maximum d'intensité est atteint vers le 8e jour et persiste inchangé durant toute l'infestation.

Parallèlement, on observe des variations importantes du protéinogramme. La bande correspondant aux γ-globulines augmente environ de 100 %, celles correspondant aux β- et α-globulines d'environ 50 %. Il est à remarquer que la β_2-M se situe sur les protéinogrammes au niveau des zones β- et γ-globulines.

Quant aux anticorps spécifiques, ils apparaissent eux aussi dès le 5e jour de la maladie. Le pouvoir agglutinant s'est souvent révélé plus sensible que celui de fixer le complément : il a permis de déceler un pouvoir anticorps dans des dilutions sériques pouvant aller jusqu'au 1/1024.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, les lapins reçurent, au bout de trois semaines d'infestation, un traitement trypanocide, à savoir une injection de 0,1 ml de mélarsène-BAL pendant trois jours consécutifs. Les animaux sont débarrassés de leurs trypanosomes (le sang ne présente

plus de pouvoir infectieux vis-à-vis des animaux sensibles, le Rat blanc en particulier). L'état clinique s'améliore rapidement. Le taux de la β_2-M sérique diminue également rapidement et se normalise en cinq semaines environ. Le titre des anticorps spécifiques au contraire décroît plus lentement pour se stabiliser à partir du troisième mois à un niveau relativement bas (dilutions sériques de l'ordre de 1/4 à 1/8).

DISCUSSION ET CONCLUSION. — Le lapin infesté expérimentalement avec *Trypanosoma equiperdum* présente très précocement (8e jour) une augmentation considérable du taux sérique de la β_2-macroglobuline, ce qui se traduit sur les diagrammes immunoélectrophorétiques par un trait de précipitation très intense. L'hyper-β_2 macroglobulinémie apparaît comme un critère d'évolutivité particulièrement sensible de l'affection trypanosomienne chez le Lapin : le taux sérique redevient en effet rapidement normal (cinq semaines environ) chez l'animal débarrassé de ses parasites par un traitement spécifique. Et il est vraisemblable que c'est cette hyper-β_2-macroglobulinémie qui soit responsable — au moins partiellement — d'une part de l'augmentation de densité des zones et globulines des protéinogrammes habituels et d'autre part de l'apparition des propriétés anticorps des sérums des animaux infestés.

Tout ceci est en tout point superposable à ce qui se passe chez l'Homme infesté naturellement par *Trypanosoma gambiense*, c'est-à-dire atteint de trypanosomose africaine. Là aussi, le taux sérique de la β_2-M augmente précocement [6] et considérablement [7] (8 à 16 fois le taux normal d'après les dosages immunologiques); après une thérapeutique spécifique elle diminue plus ou moins rapidement, selon l'âge de l'affection. Enfin la β_2-M est présente également dans le liquide céphalorachidien du malade [8], ce qui réalise un phénomène biologique jusqu'à ce jour original.

Cette analogie du comportement de la fraction protéinique humorale β_2-macroblobulinique chez l'Homme et chez le Lapin infestés par des agents pathogènes du genre *Trypanosoma* semble tout à fait remarquable sur le plan de la Biologie comparée.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) R. PAUTRIZEL, A. LAFAYE et J. DURET, *Rev. Immunol.*, 23, 1959, p. 323.
(2) P. GRABAR et A. WILLIAMS, *Biochem. biophys. Acta*, 17, 1955, p. 67.
(3) J. J. SCHEIDEGGER, *Int. Arch. Allergy*, 7, 1955, p. 103.
(4) R. PAUTRIZEL, A. LAFAYE et J. DURET, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 52, 1959, p. 318.
(5) R. PAUTRIZEL, J. DURET, J. TRIBOULEY et CH. RIPERT, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 55, 1962, p. 383.
(6) P. MATTERN, R. MASSEYEFF, R. MICHEL et P. PERETTI, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 382.
(7) P. MATTERN, *Ann. Inst. Pasteur*, 102, 1961, p. 64.
(8) P. MATTERN, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 158.

(*Institut Pasteur de Dakar et Laboratoire d'Immunologie et de Biologie parasitaire de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.*)

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Différenciation plasmocytaire d'éléments réticulaires après stimulation antigénique par de la ferritine hétérologue.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Tranzer, Aimé Porte, Jules Kempf** et **Louis Fruhling** †, présentée par M. Robert Courrier.

Le ferritine utilisée comme antigène est reprise par divers éléments réticulaires du ganglion lymphatique. Certains de ces éléments se transforment en plasmocytes renfermant la ferritine injectée.

La ferritine de Cheval est antigénique pour la Souris : son injection provoque la formation d'anticorps spécifiques détectables dans le sérum de l'animal ([1]). La molécule de ferritine est opaque aux électrons et ce marquage naturel permet de préciser par la microscopie électronique ses rapports avec les cellules présumées immunologiquement compétantes.

Technique. — La ferritine, préparée à partir de rate de Cheval selon la méthode de Granick ([2]) est injectée par voie intraveineuse à des souris adultes de souche R3A. Les animaux reçoivent des injections uniques (8 mg) ou multiples (quatre fois 4 mg). Les ganglions lymphatiques, prélevés après des délais variables (de 1 h à plusieurs semaines), sont fixés au liquide de Palade inclus au méthacrylate et étudiés au microscope électronique Philips E. M. 100.

Résultats. — Dans les ganglions lymphatiques, la ferritine injectée se retrouve dans deux types de cellules rétothéliales (*fig.* 1) :

1° dans les phagosomes de cellules réticulaires à fonction macrophagique;

2° dans des phagosomes de cellules réticulaires qui sont le siège de modifications ultrastructurales amorçant une transformation plasmocytaire.

Dans ces dernières cellules, l'évolution plasmocytaire se traduit par le développement de l'appareil de Golgi (*fig.* 1) et l'apparition d'un grand nombre de ribosomes libres et de vésicules ergastoplasmiques (*fig.* 2). Ces vésicules se transforment en citernes qui s'organisent autour des mitochondries (*fig.* 3). Les mitochondries augmentent de taille et de densité; le noyau devient régulier. Les phagosomes chargés de ferritine ont dans ces cellules une forme plus régulière et une limite plus nette que dans les macrophages (*fig.* 1). Leur involution semble être rapide. Ils s'appauvrissent progressivement en ferritine; leur matériel se condense en granules opaques (phénomène d'abord plus marqué à la périphérie); puis ils se fragmentent en corps de plus en plus petits et tendent à disparaître (*fig.* 2, 4).

Dans les plasmocytes matures, on peut encore trouver quelques corps denses contenant de la ferritine (*fig.* 5).

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Cellules réticulaires de ganglion lymphatique de Souris, 28 jours après une injection unique de ferritine de Cheval. *En bas*, cellule réticulaire à fonction macrophagique contenant de nombreux phagosomes très riches en ferritine. *En haut*, cellule réticulaire amorçant une transformation plasmocytaire. (G × 20 000.)

Fig. 2. — Même traitement, même délai, même type cellulaire que celui du haut de la figure précédente. Phagosomes de diverses tailles, contenant de la ferritine et des condensations denses périphériques. Richesse en ribosomes libres et formation d'ergastoplasme. (G × 35 000.)

Fig. 3. — Même traitement, même délai, même type cellulaire. Organisation de l'ergastoplasme autour des mitochondries. G × 17 000.)

Fig. 4. — Même traitement, 6 jours après l'injection de ferritine de Cheval. Cellule du même type. Les phagosomes contiennent de la ferritine qui est quelquefois noyée dans un matériel opaque. Les structures ergastoplasmiques se forment au voisinage immédiat des mitochondries et des phagosomes. (G × 67 000.)

Fig. 5. — Même matériel après injections répétées de ferritine de Cheval. Plasmocyte mature contenant des phagosomes chargés de ferritine. (G × 90 000.)

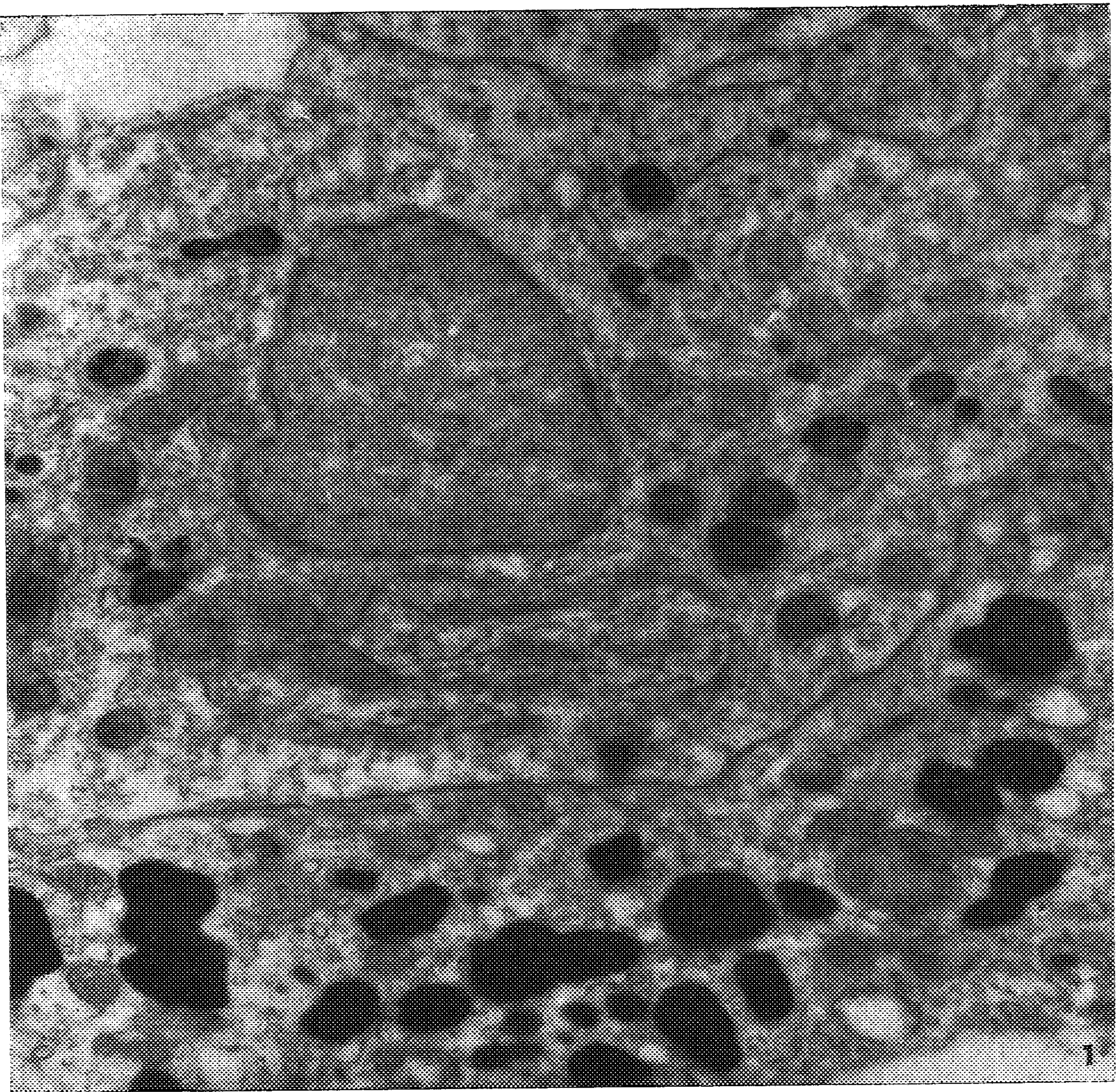
Discussion. — Le plasmocyte, cellule immunologiquement compétante, se différencie à partir de cellules réticulaires [3]. Un antigène est capable de provoquer cette différenciation par un mécanisme non encore élucidé. Nous avons retrouvé la ferritine dans les éléments de la lignée plasmocytaire depuis les stades les plus précoces de différenciation. Nous suggérons qu'une résorption préalable de l'antigène par les éléments réticulaires est nécessaire pour induire leur différenciation plasmocytaire. Ces observations parlent en faveur d'un mécanisme intracellulaire de la stimulation antigénique des éléments réticulaires à potentiel plasmocytaire.

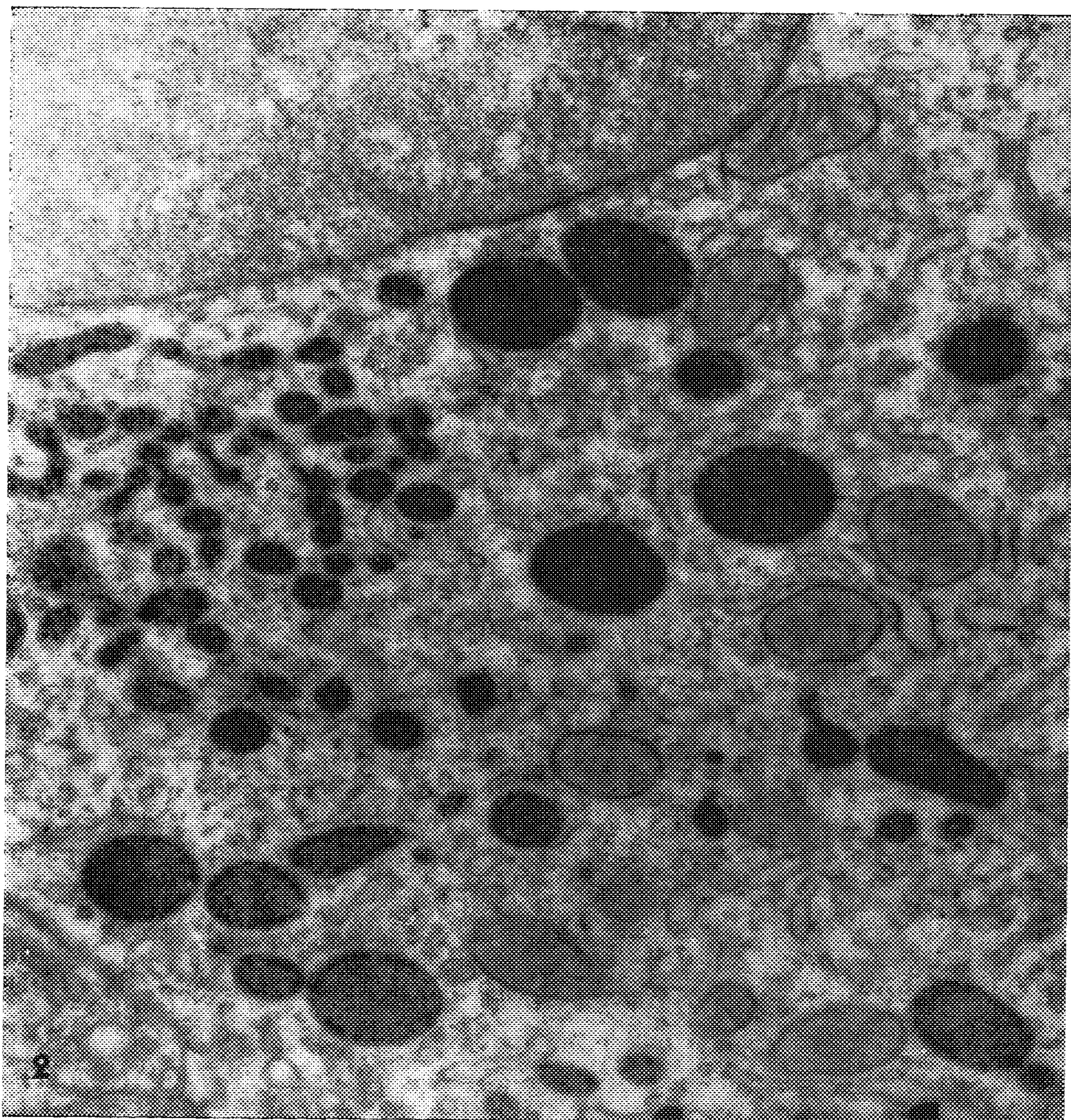
(*) Séance du 17 décembre 1962.

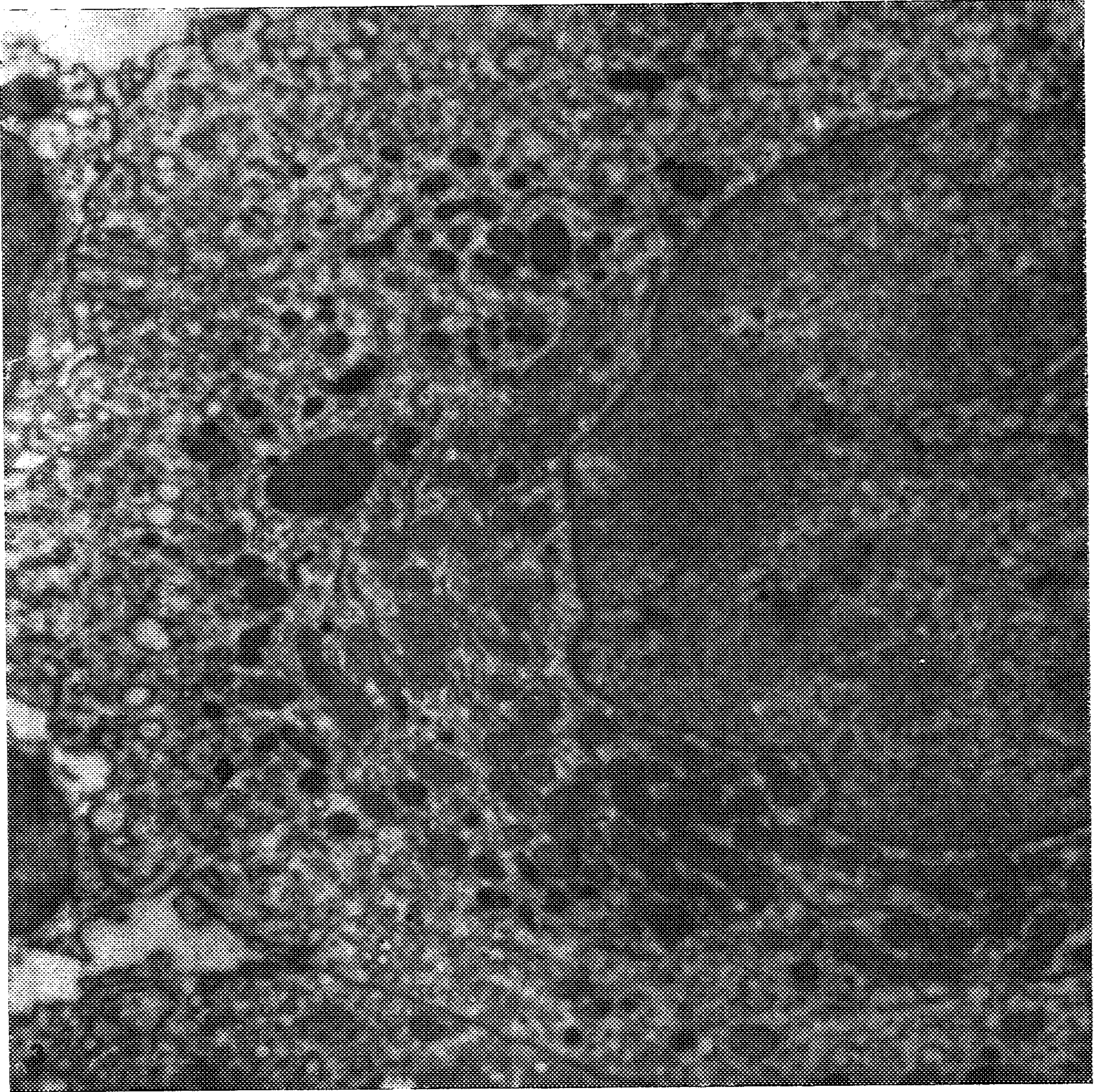
(1) J. P. TRANZER, *Thèse de Médecine*, Strasbourg, n° 63, 1962.
(2) S. GRANICK, *Chem. Rev.*, 38, 1946, p. 379-403.
(3) L. FRUHLING, A. PORTE et J. KEMPF, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1066-1068.

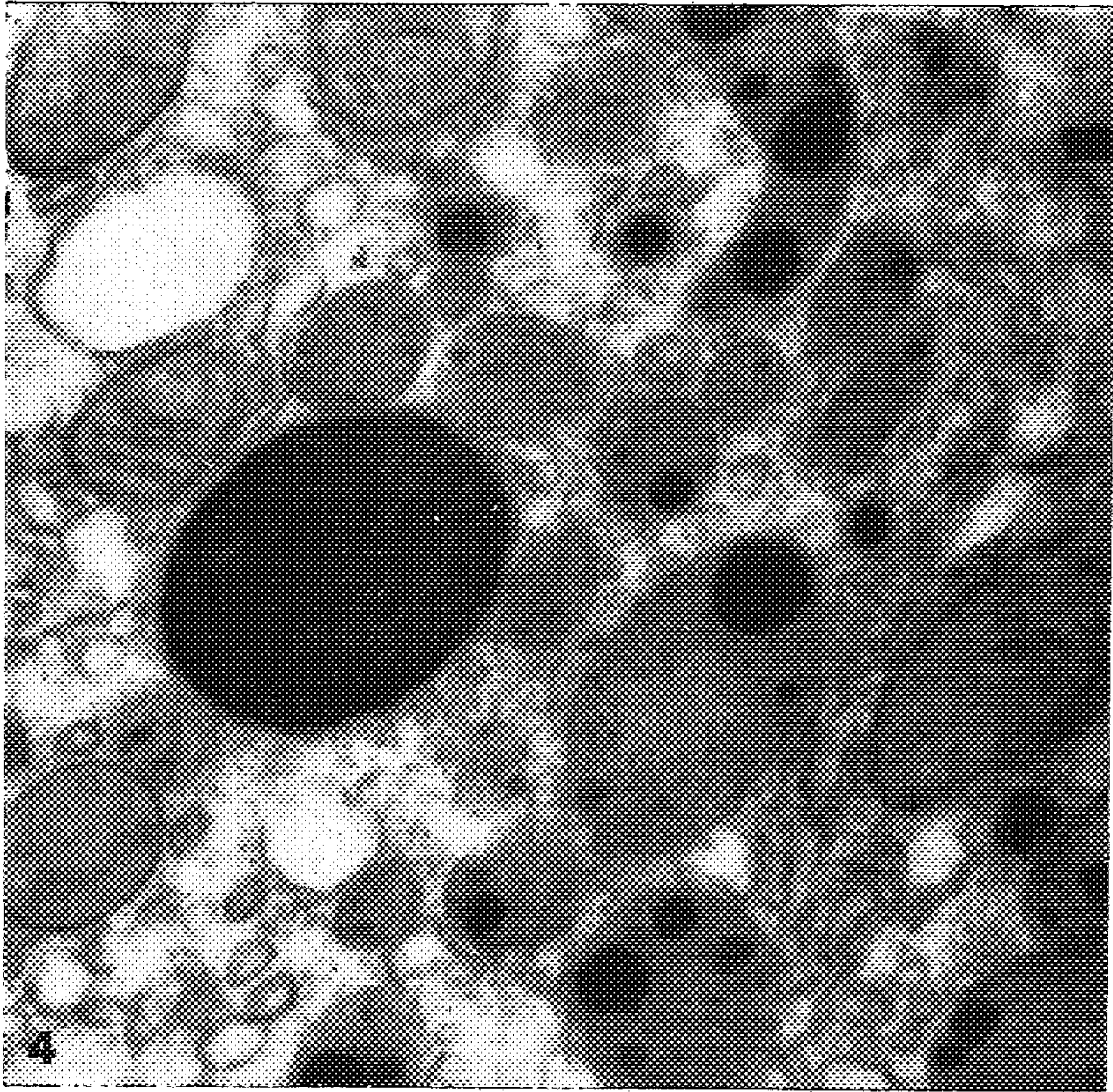
(*Institut d'Anatomie pathologique, Faculté de Médecine de Strasbourg.*)

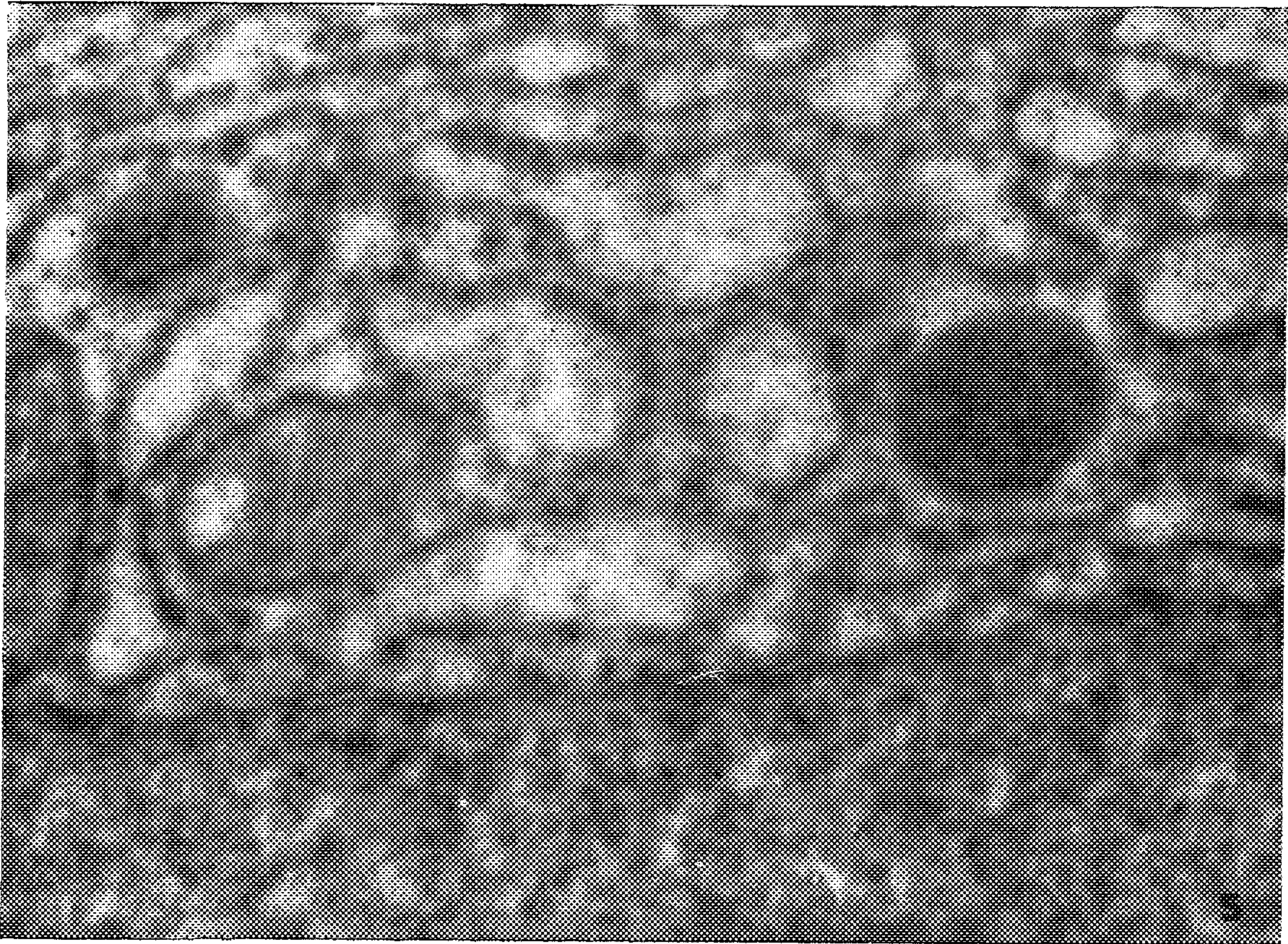
R. C.


1


2




4


5

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 JANVIER 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

M. le **Président**, accueillant M. **Gaston Palewski**, Ministre d'État chargé de la recherche scientifique et des questions atomiques et spatiales, prononce l'allocution suivante :

Monsieur le Ministre,

C'est un grand honneur que vous nous faites, et l'Académie en mesure pleinement le sens. Sans le savoir, vous répondez au souhait profond dont chacun de nous n'osait croire qu'il pourrait se réaliser si près de nos actuelles préoccupations. Il nous apparaît que votre venue spontanée parmi nous s'inscrit dans cette conjonction de lignes de force indépendantes qui, brusquement rapprochées, semblent définir un heureux présage et déjà le fécond résultat d'une longue attente. En vérité, en ce jour où, par votre présence, le gouvernement de la République veut bien réitérer à ce propos certains événements historiques, nous avons désormais une raison nouvelle de mieux comprendre encore, et d'en tenir compte, ce que peut être notre rôle dans une Nation que la rapide évolution des sciences et des techniques contribue à rénover.

Le 1er germinal an VII, la classe des sciences physiques et mathématiques de cette Académie, au lendemain de la campagne d'Égypte, désignait Bonaparte, mécanicien, comme Président. Le 20 frimaire an XII, Napoléon empereur déclarait, en réponse aux paroles que lui adressait le Président de l'Institut : « Je vous accorderai toujours la protection qui vous sera nécessaire pour maintenir la Nation française dans l'état d'élévation où elle est parvenue sous le rapport des sciences, des lettres et des arts ». Et le 6 février 1808, répondant au discours de Bougainville et au rapport de Delambre et Cuvier, au cours de la séance qui rendait compte de l'état des sciences et de leur progrès depuis 1789, Napoléon disait encore : « J'ai voulu connaître ce qui me restait à faire pour encourager vos travaux, pour me consoler de ne pouvoir plus concourir autrement à leur succès. Mon ministre de l'Intérieur me fera un rapport sur toutes vos démarches. Vous pourrez compter constamment sur les effets de ma protection ».

En ce jour, un tel rappel ne nous paraît plus autant perdu dans le passé.

Si, au cours du XIXe siècle, nombreuses furent d'ailleurs les questions que posèrent à l'Académie, immuable dans sa réalité, les divers gouvernements qui, au travers des Royaumes, des Empires et des Républiques, se succédèrent, si, durant 150 ans l'impulsion donnée par Bonaparte à cette institution qu'avait créée Colbert gardait sa résonance, depuis 1945 il nous apparaissait que les gouvernements négligeaient de consulter l'Académie des sciences, alors qu'elle gardait cependant son prestige dans le monde, ses *Comptes rendus* leur indiscutable rayonnement, ses membres l'autorité dans leurs œuvres et dans leurs personnes. Aujourd'hui, 21 janvier 1963, votre venue vient réchauffer notre désir d'être mieux utiles à cette immense entreprise — de plus en plus associée aux progrès des sciences — à laquelle les gouvernements dont vous avez été membre se sont attachés pour le relèvement du pays. A ce propos, il m'est agréable de profiter de l'occasion exceptionnelle qui m'est donnée aujourd'hui par vous-même pour exprimer, au nom de l'Académie, au gouvernement de la République la reconnaissance que lui doivent les hommes de science à l'égard de l'effort considérable d'équipement, de construction, d'aménagement, de recrutement, qu'en très peu d'années il a permis de réaliser, à tel point qu'aujourd'hui la recherche française, pour bien des secteurs de prospection, pointe à l'avant-garde de l'organisation et du mouvement scientifiques. Il suffira de poursuivre ce vigoureux rétablissement et de généraliser à quelques autres domaines l'introduction d'un tel souci, en essayant d'autre part de simplifier certains rouages administratifs dont la pesée freine à tout instant l'évolution et le fonctionnement des grands organismes scientifiques de l'État.

Sans doute est-ce une heureuse coïncidence que votre visite survienne au moment où l'Académie se prépare à apporter, prudemment certes, mais attentivement, quelques retouches à sa constitution qui tire ses avantages de la continuité, de la souplesse de ses statuts, des preuves qu'elle en a livrées, mais aussi qui semble autoriser l'adaptation de certains de ses dispositifs aux données nouvelles de l'équilibre des forces culturelles dans notre pays, et au bouleversement dont la physicochimie et la biologie, et leurs prolongements infinis, doivent aux méthodes sans cesse plus précise et plus incisives que les progrès de ces vingt dernières années lui ont transmises.

Que pouvons-nous apporter à votre gouvernement et à vous-même, Monsieur le Ministre ? D'abord notre bonne volonté, et même notre volonté. Je tiens à vous en assurer.

Vous n'ignorez certainement pas quelle est l'activité actuelle, nationale et internationale, de notre Compagnie.

Ses *Comptes rendus* qui, en 1962, comprennent 8 303 pages, où nos lecteurs français et étrangers trouvent 2 706 Notes dont un certain nombre viennent de savants étrangers, sont largement répandus dans le monde. Le seul fascicule du 2 janvier 1963, paru 13 jours plus tard, comporte

340 pages. Les *Comptes rendus* sont tirés à 3 100 exemplaires dont 620 abonnements en France et 1629 à l'étranger. En outre, 771 services gratuits sont assurés aux frais de l'Académie et distribués soit gracieusement, soit à titre d'échange. En contrepartie, nous recevons 1500 publications étrangères dont 190 russes. L'Académie est, d'ailleurs, souvent obligée de renoncer à certaines propositions d'échanges, faute de crédits nécessaires.

L'Académie encourage la recherche par l'attribution de Prix dont le total a atteint, en 1962, 434 100 F. Pour la plupart, ils sont d'origine privée, notamment les deux plus importants : Charles-Léopold Mayer (65 000 F) et Cognacq-Jay (Samaritaine) (120 000 F).

En ce qui concerne les rapports avec l'étranger, l'Académie représente la France dans de fréquentes cérémonies. Elle constitue d'ailleurs les délégations françaises aux assemblées des Unions internationales de recherche scientifique.

Au cours de ces dernières années, l'Académie, en diverses circonstances, a jugé de son devoir d'attirer l'attention du gouvernement sur certaines questions d'intérêt général qui lui paraissaient d'une notable importance. En 1962, elle a été ainsi amenée à émettre trois vœux.

Ceci dit, quel est maintenant notre programme d'avenir ? Avant tout, maintenir la valeur de nos publications et en rendre la consultation et la diffusion plus aisées, selon le plan que MM. les Secrétaires perpétuels ont dessiné. Poursuivre, ici même, la présentation des plus essentiels travaux auxquels participent une riche et nouvelle génération de chercheurs. Mieux ouvrir à la province les portes de notre Compagnie. Élargir le cadre de nos correspondants et rajeunir d'autant le pouvoir même de cette Maison, ainsi que l'a déjà souhaité notre Président sortant M. Arnaud Denjoy, et mieux les associer à notre constante activité. Renouer, en en développant les occasions, avec la tradition de commissions plus fréquentes réunies autour de problèmes capitaux, ou d'actualité, ou d'avenir immédiat, que votre gouvernement pourrait aussi nous poser. En traduire parfois publiquement la conclusion. Mettre en commun avec d'autres organismes nationaux le profit de ces consultations, notamment avec la Délégation générale à la recherche scientifique et technique, qui a bien voulu déjà, d'ailleurs, par la voix de M. André Maréchal, en prendre l'initiative. Porter au concours la solution de questions d'actualité susceptibles de favoriser des découvertes à la recherche desquelles tendent, çà et là dans le monde, des savants éprouvés. Apporter notre appui à l'examen de préoccupations qui intéressent l'activité ou le rayonnement même du pays, objectifs d'enseignement, ou de désignation, ou d'organisation, soit dans la métropole, soit au-delà et jusqu'en des pays étrangers mais amis qui le souhaitent et l'attendent depuis trop longtemps. Enfin — ce dont l'Institut dans son ensemble s'est préoccupé depuis quelques années, sans résultat d'ailleurs — défendre le patrimoine de richesses

naturelles de notre pays contre les effets déraisonnables d'une industrialisation trop souvent aveugle et inconsciente de la gravité de ses excès, dont les pires se nomment déforestation, érosion et pollution.

Je crois avoir ainsi traduit la pensée profonde de l'Académie. Avec votre visite, sur une pierre blanche, en ce jour, se marquera l'empreinte satisfaite de chacun de nous. Croyez, Monsieur le Ministre, que si, pour nous, la tradition et l'histoire sont sacrées, c'est que nous savons mesurer d'abord la rectitude de la longue route qu'en notre sein elles nous montrent et que ces brillantes étoiles, dont cette salle réunit les noms autour de ces murs, sont à nos yeux, et le resteront, les exemples et les guides, mais aussi parce que nombreux sont ici même, aujourd'hui réunis, ceux qui, à la suite des anciens, ont présidé aux découvertes dont la Nation tire actuellement profit.

Nous savons l'intérêt affirmé qu'en raison non seulement de vos hautes fonctions, mais de votre personne, vous attachez aux problèmes mêmes qui sont notre raison d'être, dont l'éclaircissement constitue notre mission, et qui se trouvent tout entiers contenus dans ces deux termes prestigieux, prestigieux pour vous, pour nous : la Science et la Nation.

Puissent ces deux mots, Monsieur le Ministre, servir aussi, pleinement, efficacement, notre rapprochement et notre mutuelle confiance.

M. le Ministre **Gaston Palewski** s'exprime en ces termes :

Messieurs,

Le Ministre d'État chargé des Affaires scientifiques est heureux de rendre à l'Académie des sciences l'hommage dû au plus ancien, au plus illustre des collèges, où, de générations en générations, se soit transmis le flambeau qui éclaire notre avenir.

Il se plaît aussi, Messieurs, à saluer en vous les représentants d'une tradition qui veut que les exigences de la science ne dispensent point d'obéir à celles de l'esthétique et de la morale. Vous êtes par profession, respectueux des faits et soucieux d'une exactitude qui, pour certains d'entre vous, trouve sa garantie dans un langage obéissant à ses lois propres. Vous pratiquez le scrupule dans l'observation et la rigueur dans la déduction. Mais les habitudes mentales auxquelles vous vous soumettez s'étendent par contagion aux autres régions de l'âme. Vous démontrez par l'exemple que la sévérité intellectuelle ne va pas sans la maîtrise de soi, que la science est une discipline dans toutes les acceptions du terme voire une ascèse où les plus hautes facultés de l'esprit et du cœur se renforcent et s'affinent par un constant usage. Vous démontrez aussi que l'élégance dans l'expression n'est pas étrangère à la

pensée scientifique, qu'elle aide au contraire souvent à se préciser et à se simplifier. Tant il est vrai qu'il n'existe pas, comme un préjugé inspiré peut-être par l'organisation de nos études secondaires et supérieures tend à le faire croire trop souvent, deux types humains, le littéraire et le scientifique, mais un seul et même humanisme qui s'alimente à toutes les sources et que l'on ne saurait amputer sans risquer de le faire périr lui-même. Je n'en veux pour preuve, Monsieur le Président, que la plus récente, je veux dire les paroles que vous venez de m'adresser, et dont on goûte à la fois la richesse du fond et la perfection de la forme.

Plus que jamais, la haute leçon que dispense l'Académie des sciences s'impose à un monde que le progrès doit aider à devenir meilleur, mais ne doit pas se transformer en ce « meilleur des mondes » qu'évoquait Huxley. D'autant que la science ne relève plus aujourd'hui de la curiosité, de l'initiative individuelle.

Ces démarches et ces résultats concernent les peuples dans leur ensemble, la race des hommes tout entière. La science est désormais, Messieurs, un fait collectif : elle devient objet de politique dans le temps même où elle bouleverse les conditions d'exercice de la politique elle-même.

C'est le progrès des communications, et aussi hélas, celui des moyens de destruction, qui a soudain, à la fin de la dernière guerre, fait prendre conscience au Monde de son unité et de sa solidarité. C'est le progrès des moyens de production qui entraîne des changements profonds dans l'organisation de notre économie, et nous conduit à établir de grands marchés qui bousculent les frontières. C'est encore leur rapide essor de techniques vivifiées par l'esprit de recherche qui vient de permettre à l'homme d'échapper à sa condition terrestre et d'ouvrir un nouveau chapitre de notre étonnante histoire.

La Science et la Recherche technique imposent aujourd'hui leurs exigences aux administrateurs et aux gouvernants, et il n'est de politique féconde que celle qui leur obéit. Pour survivre et jouer son rôle dans le monde de demain, un pays ne peut plus se contenter d'attendre que les hasards de la curiosité et du loisir, fassent germer la découverte dans des laboratoires de fortune ignorés des pouvoirs publics. Il lui faut des équipes toujours plus nombreuses, de chercheurs et d'ingénieurs — et de cette nécessité dérivent une politique de l'Éducation nationale et ce que l'on pourrait appeler une politique des débouchés : — il convient, en effet, de réserver aux savants et aux techniciens dans notre Société, à notre administration, dans nos entreprises, la place et la part de revenu correspondant à leur importance essentielle. Une nation moderne doit aussi soumettre aux prescriptions de la science : sa défense, son industrie, son agriculture.

Les traditions les mieux établies de la vie gouvernementale et administrative doivent elles-mêmes s'infléchir devant les sollicitations toujours plus pressantes d'une automatisation qui assure plus de rapidité, d'efficacité et de sécurité.

L'irruption de la science dans la politique a pour contre-partie, n'est-il pas vrai, la nécessité de concevoir et d'appliquer une politique de la recherche scientifique. Telle est ma mission dont je sens à la fois l'ampleur et la complexité. Il s'agit en effet, d'abord de mobiliser les moyens qu'exige la recherche scientifique et technique dans un pays comme le nôtre. Ces moyens sont eux-mêmes intellectuels et matériels. La pénurie de chercheurs et de techniciens qualifiés est, vous le savez, l'un de ces goulots d'étranglement qui freinent notre expansion.

Les remèdes dépendent pour une large part de la solution qui sera apportée au problème de l'Éducation nationale. Le ministre de la recherche scientifique est, en revanche, mieux placé, pour faire valoir les besoins de nos laboratoires en biens d'équipement et en crédits de fonctionnement. Depuis que l'aménagement des procédures budgétaires permet de présenter comme un tout les besoins de la Recherche, de quelque ministère que relèvent les établissements intéressés, les progrès sont évidents.

De 1959 à 1963, les crédits destinés à la Recherche ont quadruplé. Les résultats obtenus ne doivent pas nous conduire à une euphorie dangereuse : ils doivent simplement nous encourager à persévérer, et à élargir encore notre effort.

La politique de la Recherche ne doit pas se limiter à la quête des moyens intellectuels et financiers. Elle consiste encore à trouver un équilibre entre la précieuse liberté du chercheur et la nécessité, dans l'intérêt commun, d'orienter au moins une part de la recherche, et notamment de la recherche appliquée, dans des directions déterminées et vers des résultats escomptés. La France doit, par exemple ainsi accroître d'année en année les sommes qu'elle consacre à l'Énergie Atomique, tant pour son équipement industriel futur, que pour assurer sa sécurité dans les conditions qui sont celles du monde actuel. Encore faut-il dans l'océan des recherches possibles sur l'Atome, sa puissance et ses mystères, choisir des courants privilégiés, se fixer sur un nombre restreint de « filières » parmi les mille possibilités imaginables, écarter les hypothèses trop hasardeuses, et les spéculations trop risquées pour obéir à un programme qui nous impose la production, dans un délai donné, des ressources énergétiques et de l'armement correspondant à nos besoins.

La France a également choisi de prendre sa part du nouveau domaine que la recherche spatiale ouvre à la curiosité et à l'activité de l'homme. Voilà du même coup, un nouvel axe privilégié qui infléchit la recherche appliquée et associe les chercheurs en vue de résultats concrets à obtenir dans un temps donné. La recherche en vue de l'exploration de l'espace présente d'ailleurs, tout comme la recherche appliquée à l'industrie atomique, l'avantage de répandre ses bienfaits dans de nombreux domaines. Elle fait appel à plusieurs techniques classiques, — comme la métallurgie ou la chaudronnerie, — ou nouvelles — comme l'électronique — mais elle leur demande des produits présentant des qualités si exceptionnelles et parfois

si contradictoires qu'elle les oblige à accomplir rapidement de grands progrès dont bénéficient leurs applications plus courantes.

En fait, dans chaque grand domainede la recherche apparaissent un ou plusieurs axes privilégiés, qu'une politique bien conçue doit suivre et renforcer. C'est entre autre, l'objet de ces actions concertées de recherche,fondamentale d'abord puis appliquée, qui ont été lancées en 1961, et qui ont pour objet d'associer des laboratoires et des savants, relevant souvent d'obédience et de disciplines différentes, en vue de parvenir à un résultat bien défini. Plusieurs d'entre vous, Messieurs, connaissent ces actions, soit comme membres des comités qui en délimitent le domaine et en dirigent l'exécution, soit comme chercheurs, ou animateurs d'équipes de recherches. La politique de la recherche ne doit pas s'arrêter aux frontières des régions que l'État peut directement irriguer par ses crédits. Il faut encore insuffler l'esprit de recherche dans le corps de la nation, éveiller l'intérêt public, animer — voire susciter — la recherche dans l'immense domaine de l'industrie. Que nos entreprises consacrent à la découverte et à l'exploitation de procédés modernes une part suffisante de leur attention et de leurs moyens, voilà qui est d'importance capitale pour l'avenir de notre économie et même l'indépendance de notre nation. Voilà aussi qui exige de l'État des manifestations dosées et nuancées allant de l'intervention au soutien, de l'encouragement à la garantie. L'Académie connaît bien l'ampleur de ce problème, elle qui a joué un rôle précurseur en créant dès 1918, une division intitulée Applications de la science à l'industrie.

La politique de la recherche doit enfin tenir compte du fait que la France appartient à la Communauté internationale, et que la science se prête particulièrement à l'échange et à la coopération. Il faut donc organiser notre effort, sans perdre de vue l'action plus générale dans laquelle il peut s'insérer et provoquer, lorsque l'intérêt commun le conseille, l'association de nos chercheurs avec leurs collègues étrangers.

Voilà donc, Messieurs, un tableau rapide des préoccupations qui s'imposent au Ministre chargé de la recherche scientifique. Parmi les concours sur lesquels il peut compter, celui de l'Académie des sciences, vient tout naturellement le premier à l'esprit, et c'est l'une des raisons pour lesquelles je me félicite de ce contact établi entre nous.

Je n'aurai garde d'improviser des plans, ou de hasarder des conseils. L'Académie tient son immense autorité, de l'ancienneté de sa tradition, de la sûreté de son recrutement et de la sagesse avec laquelle elle s'adapte à l'évolution. Si 300 ans après sa naissance, elle montre encore un front sans rides, c'est qu'en se soustrayant aux sollicitations les plus vives, mais aussi les plus passagères du siècle, qu'elle a su préserver et accentuer sa précieuse autonomie. Je suis au demeurant certain qu'il ne suffit que de mieux exploiter les trésors que nous possédons déjà et peut-être, mais je ne me hasarde là qu'avec prudence, de retoucher très légèrement certains

caractères, d'ailleurs secondaires de l'Académie, par exemple pour les mettre en harmonie avec la renaissance de l'activité scientifique dans nos provinces.

Si je voulais résumer ce que je pense des services éminents que l'Académie rend à la France et à la science, j'utiliserais volontiers trois mots : conservation, consultation, rayonnement.

La fonction de conservation s'applique à la découverte scientifique. La tradition, qui veut que les Communications à l'Académie soient publiées dans ses *Comptes rendus* après avoir fait l'objet d'une analyse critique, a permis de constituer un répertoire, peut-être unique au monde, des progrès de la science, presque au jour le jour et dans tous les domaines. Ce sont vos *Comptes rendus*, Messieurs, qui donnent l'idée la plus complète et la plus actuelle de l'activité scientifique dans notre pays. Peut-être pourrions-nous en tirer un parti encore meilleur et faire appel à l'Académie pour appuyer notre effort d'information, contre-partie nécessaire d'une politique expansive de la recherche. Le problème pourrait, me semble-t-il, alimenter utilement nos réflexions dans les temps qui viennent.

L'Académie a toujours eu à très juste titre, le souci d'exercer, soit spontanément, soit à la demande du Gouvernement, sa fonction consultative. Il y a le plus grand avantage, en un moment où le gouvernement et l'opinion prennent une conscience toujours plus aiguë des problèmes que le progrès des sciences et des techniques posent à notre pays, à prendre l'avis d'un collège auquel sa composition et son expérience confèrent une compétence inestimable, et je crois, inégalable. Il ne m'apparaît sans doute pas que l'Académie doive s'encombrer de questions relatives à la politique quotidienne et à l'administration courante. C'est elle, en revanche, qui est la plus qualifiée pour donner son avis sur quelques-unes de ces grandes interrogations qui pèsent sur notre avenir et qui, toutes d'ailleurs, se rattachent au problème central de la situation de l'homme devant la science : je pense, par exemple, aux conséquences techniques sociales et politiques d'automatisation, à la défense contre les agressions sonores, physiques ou chimiques, auxquelles nous expose le développement de la civilisation technique, aux conclusions qu'il convient de tirer de la possibilité toujours plus évidente d'agir pour le meilleur et pour le pire, pour la formation de l'embryon animal et humain... Ce sont autant d'énigmes que l'expansion des puissances naturelles au service de l'homme nous posent et auxquelles vous sauriez répondre avec le plus de mesure.

L'Académie des sciences est enfin l'un des plus sûrs instruments de notre prestige à l'étranger. Vous faites autorité sur les cinq continents et le réseau serré de vos relations avec les instituts et les savants étrangers contribue au prestige durable de la pensée française. Chacun de vous est investi d'une sorte d'ambassade permanente et extraordinaire. Que vous vous déplaciez isolément ou en groupe, c'est l'Académie des

sciences de Paris qui, partout est reçue, honorée et consultée. Sachez que le Gouvernement s'en félicite et vous sait gré de remplir avec tant de bonheur cette importante mission.

Messieurs, je souhaite donner au contact aujourd'hui resserré, entre l'Académie et les pouvoirs publics, un sens durable et des prolongements concrets. J'envisagerais volontiers de recevoir régulièrement, par exemple chaque trimestre, vos éminents Secrétaires perpétuels, qui voudraient bien attirer mon attention sur les aspects de l'actualité scientifique qui suscite l'intérêt de l'Académie. Ces contacts me permettraient de les entretenir des problèmes qui pourront faire l'objet d'un avis de votre Compagnie. Ceci posé, c'est avec joie que j'accueillerai les suggestions que, collectivement ou individuellement, vous voudrez bien me présenter. Il est normal et souhaitable qu'entre l'Académie des sciences et le Ministre d'État chargé de la Recherche scientifique et des questions atomiques et spatiales, s'établissent des relations suivies et confiantes d'échange et de coopération. Je ne doute point que ce vœu soit facile à exaucer avec une Compagnie telle que la vôtre, où je compte tant d'amis, présents et disparus. Nous pleurons encore, Messieurs, votre confère Mondor, ami d'élite à jamais regretté. Son universalité d'esprit en faisait véritablement un homme de la Renaissance, alors que rien ne lui échappait des aspects les plus actuels de notre temps. C'est sur l'évocation de cet ami et camarade de vieille date, que je voudrais terminer ces quelques mots. N'était-il pas bien représentatif de cet alliage de haute expérience et d'attention sans cesse en éveil qui, caractérisant les travaux éminents de votre Académie, en assure le rayonnement, en fait un des meilleurs instruments du prestige de la France.

CORRESPONDANCE.

MM. **Pierre Brun-Staat** et **Robert-Olivier Prudhomme** adressent des remercîments pour les distinctions accordées à leurs travaux.

L'Académie est informée

— du troisième **Congrès de l'Association française de calcul et de traitement de l'information**, qui se tiendra à Toulouse, du 14 au 17 mai 1963;

— du XXXIVe **Congrès international de chimie industrielle**, qui aura lieu à Belgrade, du 22 au 29 septembre 1963.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** présente à l'Académie; — un ouvrage intitulé: 1662-*A l'Immortalité*-1962 et annonce qu'il est en distribution au secrétariat. On y trouve 102 reproductions d'autographes, vues et plans,

rassemblées par M. André Gutton, architecte en chef de l'Institut, et concernant le Collège des Quatre Nations devenu le Palais de l'Institut de France. L'*Introduction* est écrite par M. André François-Poncet, chancelier de l'Institut, elle est suivie d'une Note de son prédécesseur M. François Albert-Buisson, *La Coupole de l'Institut de France* et d'une Notice de M. Louis Hautecœur, secrétaire perpétuel de l'Académie des Beaux-Arts, sur le *Collège des Quatre Nations et l'Institut de France.*

— Un fascicule publié par l'Observatoire d'Abbadia intitulé : *Mouvements propres de* 1 529 *étoiles de repère de la zone du catalogue photographique de Bordeaux*, par Louis Etchegorry et Martin Tellechea.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage :

— par M. **Pierre-Paul Grassé**, le tome XXXVIII, série A de l'Encyclopédie entomologique : *Étude biologique des scolytides des conifères*; par Constantin Chararas, dont il a écrit la *Préface*;

— par M. **Léon Binet**, un Ouvrage dont il a écrit l'*Introduction : Histoire de la médecine et du livre médical à la lumière des collections de la Bibliothèque de la Faculté de médecine de Paris*, par André Hahn, Paule Dumaître et Janine Samion-Contet. Préface de Julien Cain;

— par M. **Edmond Sergent**, un livre dont il est l'auteur avec M. Louis Parrot : *Contribution de l'Institut Pasteur d'Algérie à la connaissance humaine du Sahara*, 1900-1960;

— par M. **George Pólya**, un volume intitulé : *Studies in mathematical analysis and related topics.* Essays in honor of George Pólya, edited by Gabor Szegö, Charles Lœwner, Stefan Bergman, Menahem Max Schiffer, Jerzy Neyman, David Gilbarg, Herbert Solomon;

— par M. **Umberto d'Ancona**, la VI[e] édition de son Ouvrage : *Elementi di biologia generale.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées ou multicopiées de la Correspondance :

1° Bulletin technique du Génie rural. *Méthode rapide d'évaluation des quantités de strontium* 90 *et d'yttrium* 90 *dans le cas où ces deux radio-éléments ne sont pas nécessairement en équilibre radioactif*, par Jean Bourrier, Pierre Bovard et André Grauby (Développement d'une Note parue dans les *Comptes rendus* [1]).

2° Mémorial des sciences mathématiques. CLIII. *Les fonctions pseudo-aléatoires*, par Jean Bass.

3° *Deuxième Congrès de l'Association française de calcul et de traitement de l'information (AFCALTI). Paris*, 18, 19, 20 *octobre* 1961.

4° Problèmes et controverses. *Sur la clarté des démonstrations mathématiques*, par François Rostand.

5° Monographies internationales de mathématiques modernes. *Décompositions des lois de probabilités*, par Y.-V. Linnik. Traduit par L. Gruel.

6° Institut de phytopharmacie de la Faculté de médecine et de pharmacie de Marseille. *Les insecticides de synthèse*, par JEAN LHOSTE.

7° Office de la recherche scientifique et technique Outre-mer. *Hydrologie de surface*, par M. ROCHE.

8° *L'Office de la recherche scientifique et technique Outre-mer et les recherches scientifiques et techniques en vue du développement économique et social en Afrique et à Madagascar.*

9° *Identité des corrections de pesanteur appliquées aux altitudes dans les pays de l'Europe de l'est et en France*, par JEAN VIGNAL et OVE SIMONSEN.

(1) 254, 1962, p. 462.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Division des Applications de la science à l'industrie, en remplacement de M. *Albert Portevin*, décédé.

Le nombre de votants étant 66, le scrutin donne les résultats suivants :

M. Maurice Ponte	obtient	40 suffrages
M. Jacques Pomey	—	15 —
M. Paul Bastien	—	11 —

M. **MAURICE PONTE**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **MAX ARON** est élu Correspondant pour la Section de Zoologie, en remplacement de M. *Paul Ancel*, décédé.

A 16 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La section d'Économie rurale, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Philibert Guinier* :

En première ligne	M. **ANDRÉ-ROMAIN PRÉVOT**.
En deuxième ligne	M. **PAUL VAYSSIÈRE**.
En troisième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*...	MM. **ALFRED BALACHOWSKY**. **GEORGES BARBIER**, **HENRI JACOTOT**. **ANDRÉ THOMAS**.

A ces noms,
l'Académie adjoint celui de... M. **DIDIER BERTRAND**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 18 h 20 m.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE COSMIQUE. — *Albédos planétaires et périodes glaciaires. La glaciation de Vénus.* Note (*) de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur montre comment Vénus est le siège d'une glaciation permanente, par suite de son albédo élevé, dû à sa forte activité aurorale et à la basse température de son ionosphère.

Dans de précédentes publications ([1]) nous avons montré comment les périodes glaciaires terrestres semblaient dues aux variations séculaires de l'albédo de la Terre. Les mesures pyrrhéliométriques et celles de la brillance de la lumière cendrée lunaire, montrent, en effet, un antiparallélisme accusant la période undécennale. L'albédo était attribué à un aérosol instable produit de l'activité aurorale et, par conséquent, de l'activité solaire.

1. Considérons, en effet, une Terre privée d'hydrosphère et d'atmosphère, ayant un albédo lunaire (0,073). Sa variation thermique diurne équatoriale sera celle de la Lune : + 127°C à — 155°C, soit 282°C. Sur la Terre actuelle, d'albédo moyen 0,36, cette variation continentale n'est plus que de 50°C, par suite de la vapeur d'eau et du gaz carbonique (2,20 m-atm) atmosphériques. Cet « effet de serre » est également observable sur Mars (CO_2 = 4,40 m-atm), où la variation diurne est presque la même (60°C). Elle est, en effet, indépendante de la pression d'azote. Mais, sur nos océans tropicaux à + 27°C, la variation diurne est quasi nulle. La température moyenne des océans est très basse : + 3°C, par suite du vêlage des glaces issues des calottes polaires. Si l'albédo doublait et atteignait celui de Vénus, les océans seraient entièrement congelés et les cycles géochimiques suspendus. L'eau n'y existerait plus que sous les deux phases solide et gazeuse, comme sur Mars.

2. Kozirev ([2]) a montré que l'albédo de Vénus atteignait 0,80. Comme le flux solaire y est 1,91 fois plus grand, la planète reçoit au sol, 40 % en moins de radiation que la Terre. Vénus n'absorbe ainsi guère plus de rayonnement que Mars, où la température équatoriale ne s'élève que momentanément, vers midi, au-dessus du point de congélation. Par ailleurs, nous avons montré ([3]) comment l'hydrosphère et l'atmosphère des planètes terrestres étaient dues au paléovolcanisme intense ayant accompagné le refroidissement de leur lithosphère. Comme le montre le volcanisme actuel, cette exhalaison est essentiellement constituée de vapeur d'eau, d'« azote cosmique » et de gaz carbonique. Vénus, si semblable à la Terre, doit nécessairement, posséder une hydrosphère comparable et une atmo-

sphère d'azote et de gaz carbonique. Celui-ci est bien connu (1500 m-atm), mais les mesures de J. Strong n'ont décelé que 0,02 mm d'eau atmosphérique condensable.

Dans ces conditions, les océans de Vénus sont demeurés entièrement congelés depuis l'origine de la planète. Mais le jour y étant supérieur à 10 de nos jours terrestres (limite spectrographique), les régions océaniques tropicales peuvent fondre superficiellement, en y maintenant la température au voisinage de 0°C, avec une tension de vapeur d'eau *locale* égale à 4,6 mm de mercure. Il n'est, dès lors, pas surprenant que cette vapeur soit à peine sensible au-dessus de 80 km, niveau de la couche nuageuse d'après C. Sagan ([5]).

3. On pourrait objecter que, s'il existe sur Vénus un antiparallélisme, comme sur Terre, entre l'albédo et l'activité solaire et aurorale, son albédo devrait être inférieur à celui de la Terre. Mais nous avons fait remarquer ([1]) que l'aérosol de nitrite d'ammonium n'est stable qu'au-dessous de + 50°C. L'ionosphère de la Terre est plus chaude que celle de Vénus, par suite de la présence de l'oxygène, sous toutes ses formes, et cette température est déjà atteinte à 130 km d'altitude. Cette limite semble confirmée par la discontinuité de brillance souvent observée à la base des draperies aurorales et par les arcs crépusculaires. Dans la haute atmosphère, plus froide, de Vénus, le nitrite peut s'accumuler en produisant sa coloration jaunâtre et son albédo élevé. La vapeur d'eau est absorbée par sa synthèse.

4. Montrons comment cette glaciation rend compte des faits d'observation :

a. Coblentz et Lampland ont découvert que l'hémisphère obscur de Vénus est le siège d'une émission thermique du gaz carbonique entre 1 et 17 μ, mais l'accord ne s'est pas fait sur la nature de la source d'énergie entretenant cette radiation nocturne persistante.

Si on l'attribue à la circulation atmosphérique, on est conduit (Sagan) à des pressions atmosphériques comprises entre 30 et 100 atm, interdites par la géochimie. Si on l'attribue à la chaleur radioactive interne, par l'intermédiaire du volcanisme, le calcul montre que cette source serait 1000 fois trop faible. La température quasi invariable de la couche nuageuse étant de — 40°C, si l'on assimile cette émission à celle du corps noir à cette température, elle serait, d'après la loi de Stefan, de 0,23 $cal.cm^{-2}.mn^{-1}$. Si nous en attribuons la source initiale à l'eau glacée superficielle à 0°, son émission serait de 0,45 $cal.cm^{-2}.mn^{-1}$. Il suffit que les océans tropicaux recouvrent la moitié de la surface de la planète pour assurer à eux seuls son émission. Pour entretenir ce rayonnement pendant une nuit de 10 jours, il suffirait de la congélation superficielle de 40 cm d'eau.

b. Nombre de mesures ont indiqué que la température de la couche nuageuse demeurait quasi invariable à — 40°C, durant toute la période de rotation. Le mécanisme proposé attribue cette constance à celle de la température au sol. Le volant thermique assurant le maintien de la tempé-

rature à 0°C, serait la fusion superficielle de l'océan congelé, durant le long jour et sa congélation, durant la longue nuit consécutive. Le spectre continu d'émission de la glace, corps noir au-delà de 1,4 μ, entretiendrait le rayonnement du gaz carbonique dans la même région spectrale infrarouge.

Ce mécanisme est indépendant de la période de rotation, encore mal connue, de la planète. Toutefois, celle-ci ne saurait atteindre celle de la révolution, puisque l'atmosphère de CO_2 serait alors congelée sur l'hémisphère obscur.

c. Les mesures de Koval ([6]) ont montré que, dans tout le spectre, Vénus présentait un maximum d'émission correspondant à la réflexion spéculaire, que Fesenkov ([7]) a attribuée à une surface liquide. Cette propriété serait commune à la réflexion vitreuse d'un océan congelé.

d. Nombre de mesures radioélectriques récentes dans le domaine centimétrique et millimétrique, ont accusé une température maximale de 640°K dans l'hémisphère obscur et de 740°K dans l'hémisphère éclairé. Ces températures ont été attribuées à l'émission thermique d'un corps noir, qui aurait été le sol nu, rocheux, de la planète. Cette interprétation est incompatible avec les considérations thermiques précédentes. Il est légitime de l'attribuer comme l'a fait Jones ([8]), à la température électronique de l'ionosphère. Celle-ci, ionisée par les rayonnements corpusculaires et ultraviolet du Soleil proche, doit présenter une activité comparable à celle de la Terre. L'existence de la lumière aurorale sur l'hémisphère obscur *implique* l'existence d'un champ magnétique et rend compte de la persistance nocturne de l'ionosphère.

Il résulte de ce nouveau modèle que des marées solaires n'ont jamais pu s'exercer sur Vénus, qui a conservé sa rotation originelle, avec une période, par conséquent, moindre que sa durée de révolution.

Cette superglaciation, accompagnée d'une température invariable donne à la planète un aspect polaire, morne et monotone, sous un ciel sombre complètement voilé, mais n'exclut pas une circulation atmosphérique entre les régions équatoriales et polaires. Il en résulte d'importantes conséquences au sujet de l'activité des cycles « géochimiques ». La Terre primitive n'a connu une évolution biogène, que grâce à sa courte période de rotation (5 h) prévenant sa congélation.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

([1]) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 371; *Sciences*, n° 15, 1961, p. 47-55; *Physique solaire et Géophysique*, 1 volume, 361 pages, Masson, Paris, 1962.

([2]) N. A. KOZYREV, *Astr. Obs. Krimea*, 12, 1954, p. 177.

([3]) *Le volcanisme lunaire et terrestre*, 1 volume, 300 pages, Albin-Michel, Paris, 1958.

([4]) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 79; 248, 1959, p. 1750; C. M. BOTLEY et A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2552.

([5]) C. SAGAN, *Icarus*, 1, 1962, p. 151-169.

([6]) I. K. KOVAL, *Astr. J. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 2, n° 5, 1958, p. 792.

([7]) A. OPARIN et V. FESENKOV, *The Universe*, 1 volume, Moscou, 1957.

([8]) D. E. JONES, *Plan. Sp. Sc.*, 5, 1961, p. 166.

(*Observatoire du Pic du Midi.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Suites continûment et périodiquement réparties modulo* 1. Note (*) de M. **Jean Chauvineau**, présentée par M. Paul Montel.

1. *Notations.* — $\mathbf{N}^+$ désigne l'ensemble des entiers naturels, $\mathbf{Z}$ l'anneau des entiers rationnels, I l'intervalle fermé [0, 1]. On pose $e(x) = e^{2i\pi x}$ pour tout x réel. On considère une suite numérique réelle $\{u_n\}$, où $n \in \mathbf{N}^+$, dite la suite u_n, et, sous réserve d'existence, on pose

$$c_h = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{1 \leq n \leq N} e(hu_n) \quad \text{pour tout } h \in \mathbf{Z}.$$

2. *Définitions.* — Soit χ_0 une fonction de répartition continue sur I, et soit $\alpha \in]0, 1]$.

2.1. La suite u_n est dite *continûment répartie* (mod 1) [c. r. (mod 1)] si et seulement si elle admet une fonction de répartition (mod 1) unique et continue sur I.

2.2. La suite u_n est dite χ_0-*continûment répartie* (mod 1) [χ_0-c. r. (mod 1)] si et seulement si elle est c. r. (mod 1), avec χ_0 comme fonction de répartition (mod 1) unique.

2.3. La suite u_n est dite α, χ_0-*continûment et périodiquement répartie* (mod 1) [α, χ_0-c. p. r. (mod 1)] si et seulement si elle est c. r. (mod 1) avec une fonction de répartition (mod 1) unique, soit χ, telle que

$$(1) \qquad \chi(a + \alpha) - \chi_0(a + \alpha) = \chi(a) - \chi_0(a) \quad \text{pour tout } a \in [0, 1 - \alpha].$$

2.4. Les suites 1, χ_0-c. p. r. (mod 1) sont aussi les suites c. r. (mod 1). L'interprétation de (1) quand $\alpha \to 0$ conduit à étendre la définition 2.3 au cas $\alpha = 0$, les suites 0, χ_0-c. p. r. (mod 1) étant alors les suites χ_0-c. r. (mod 1).

3. *Conditions nécessaires et suffisantes :*

3.1. Pour que la suite u_n soit c. r. (mod 1), il faut et il suffit [1] que c_h existe pour tout $h \in \mathbf{Z}$ et qu'on ait

$$(2) \qquad \lim_{H \to \infty} \frac{1}{H} \sum_{1 \leq h \leq H} |c_h| = 0.$$

3.2. Pour que la suite u_n soit χ_0-c. r. (mod 1), il faut et il suffit que c_h existe pour tout $h \in \mathbf{Z}$ et qu'on ait

$$c_h = \int_0^1 e(hx)\, d\chi_0(x) \quad \text{pour tout } h \in \mathbf{Z}.$$

Si $\sum_{-\infty<h<\infty} \gamma_h e(-hx)$ est la série de Fourier de $\chi_0(x)-x$ sur I, cette condition équivaut à

(3) $$c_h = -2i\pi h\gamma_h \quad \text{pour tout } h\in\mathbf{Z},\quad h\neq 0.$$

Les relations (3) impliquent donc la relation (2).

3.3. Lorsque (2) est satisfaite, la condition (1) se met sous la forme

(4) $$(c_h + 2i\pi h\gamma_h)(e(-h\alpha)-1) = 0 \quad \text{pour tout } h\in\mathbf{Z},\ h\neq 0.$$

Ainsi l'existence de c_h pour tout $h\in\mathbf{Z}$ et les conditions (2) et (4) réunies sont nécessaires et suffisantes pour que la suite u_n soit α, χ_0-c. p. r. (mod 1).

3.3.1. Si α est un irrationnel de I, alors (4) équivaut à (3), d'où :

Théorème 1. — *Pour que la suite u_n soit α, χ_0-c. p. r.* (mod 1), *où α est un irrationnel de* I, *il faut et il suffit qu'elle soit χ_0-c. r.* (mod 1).

3.3.2. Si α est un rationnel non nul de I, soit $\alpha = p/q$, où $\{p, q\}\subset\mathbf{N}^+$, $p\leq q$, $(p, q) = 1$, alors $e(-h\alpha)-1 = 0$ si et seulement si $h\equiv 0 \pmod q$, de sorte que (4) équivaut à

(5) $$c_h = -2i\pi h\gamma_h \quad \text{pour tout } h\in\mathbf{Z},\quad h\not\equiv 0 \pmod q$$

et, lorsque cette condition est remplie, (2) se réduit à

(6) $$\lim_{K\to\infty}\frac{1}{K}\sum_{1\leq k\leq K}|c_{kq}| = 0.$$

Théorème 2. — *Pour que la suite u_n soit p/q, χ_0-c. p. r.* (mod 1), *où* $\{p, q\}\subset\mathbf{N}^+$, $p\leq q$, $(p, q) = 1$, *il faut et il suffit que c_h existe pour tout $h\in\mathbf{Z}$ et qu'on ait* (5) *et* (6).

Ces conditions étant indépendantes de p, la suite u_n est p/q, χ_0-c. p. r. (mod 1) si et seulement si elle est $1/q$, χ_0-c. p. r. (mod 1).

Pour $q = 1$, c'est-à-dire pour $\alpha = 1$, la condition (5) s'évanouit et (6) se réduit à (2); on retrouve le résultat de 3.1. Lorsque $q\to\infty$, c'est-à-dire lorsque $\alpha\to 0$, on peut interpréter (5) et (6) en accord avec le résultat de 3.2.

4. *Cas particulier où χ_0 est l'application identique de* I *sur* I :

4.1. Les suites χ_0-c. r. (mod 1) sont les suites *équiréparties* (mod 1) [e. r. (mod 1)]. La condition (1), où $\alpha\in]0, 1]$, devient

(1′) $$\chi(a+\alpha) = \chi(a)+\alpha \quad \text{pour tout } a\in[0, 1-\alpha]$$

et les suites α, χ_0-c. p. r. (mod 1) sont dites *α-continûment et périodiquement réparties* (mod 1) [α-c. p. r. (mod 1)]. L'interprétation de (1′) quand $\alpha\to 0$ conduit à étendre cette définition au cas $\alpha = 0$, les suites 0-c. p. r. (mod 1) étant alors les suites e. r. (mod 1).

4.2. La condition (3) donne ici la condition de Weyl :

(3′) $$c_h = 0 \quad \text{pour tout } h\in\mathbf{Z},\quad h\neq 0.$$

COROLLAIRE 1. — *Pour que la suite u_n soit α-c. p. r.* (mod 1), *où α est un irrationnel de* I, *il faut et il suffit qu'elle soit e. r.* (mod 1).

4.3. La condition (5) devient

$$c_h = 0 \quad \text{pour tout } h \in \mathbf{Z}, \quad h \not\equiv 0 \pmod{q}. \tag{5'}$$

COROLLAIRE 2. — *Pour que la suite u_n soit p/q-c. p. r.* (mod 1), *où* $\{p, q\} \subset \mathbf{N}^+$, $p \leq q$, $(p, q) = 1$, *il faut et il suffit que c_h existe pour tout* $h \in \mathbf{Z}$ *et qu'on ait* (5') *et* (6).

La suite u_n est p/q-c. p. r. (mod 1) si et seulement si elle est $1/q$-c. p. r. (mod 1).

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) N. WIENER, *J. Math. Phys.*, 3, 1924, p. 72-94; I. SCHŒNBERG, *Math. Z.*, 28, 1928, p. 171-199.

ALGÈBRE. — *Sur les modules de différentielles.*
Note (*) de M. **Jean-Pierre Jouanolou**, présentée par M. René Garnier.

Application des modules de différentielles aux algèbres quasi-séparables et aux anneaux locaux réguliers.

A et B désignent dans toute cette Note deux anneaux commutatifs et unitaires, $u : A \to B$ un monomorphisme unitaire et $D_A(B)$ le B-module des différentielles de l'algèbre ainsi définie. Le passage de cette situation « globale » à la situation « locale » se fait en imposant à A, B, u d'être locaux; l'idéal maximal de A (resp. B) sera en ce cas noté $\mathfrak{m}$ (resp. $\mathfrak{n}$) et son corps résiduel L_a (resp. L_b); par ailleurs, le rang de $\mathfrak{m}$ est $\text{rg}\,\mathfrak{m} = \dim_{L_a}(\mathfrak{m}/\mathfrak{m}^2)$, et de même pour $\mathfrak{n}$. Rappelons qu'étant donnée une extension de corps : $K \to L$, la dimension du L-espace vectoriel $D_K(L)$ représente en caractéristique o (resp. $p > o$) le degré de transcendance de L par rapport à K (resp. le nombre d'éléments d'une p-base de L par rapport à K) : on la notera $\{L:K\}$ dans tous les cas.

Nous nous proposons d'étudier d'abord les cas où $D_A(B)$ est nul, puis ceux où il est libre (en liaison avec la régularité des anneaux locaux), le tout grâce aux deux suites exactes établies dans le cadre local par Berger et Kunz ([1]) :

$$o \to \frac{\mathfrak{n}}{\mathfrak{n}^2 + \mathfrak{m}B} \to L_b \otimes_B D_A(B) \to D_{L_a}(L_b) \to o,$$

$$o \to \frac{\mathfrak{n}}{\mathfrak{n}^2 + (\mathfrak{n} \cap A[B^p])\,B} \to L_b \otimes_B D_A(B) \to D_{L_a}(L_b) \to o.$$

La première est vraie si L_b est séparable sur L_a, la deuxième, sinon : alors $p > o$ désigne la caractéristique des corps résiduels.

1. Structure des algèbres quasi-séparables. — Une A-algèbre B est dite quasi-séparable lorsque $D_A(B) = o$. Il s'agit là d'une propriété locale, en ce sens que B est quasi-séparable si pour tout idéal maximal $\mathfrak{n}$ de B, $B_{\mathfrak{n}}$ est quasi-séparable sur $A_{\mathfrak{m}}$ ($\mathfrak{m} = \mathfrak{n} \cap A$), et seulement en ce cas.

Localement :

(i) Si L_b est séparable sur L_a (en particulier en caractéristique o) : lorsque B est quasi-séparable,

$$(\text{R}) \quad \mathfrak{n} = \mathfrak{n}^2 + \mathfrak{m}B,$$

et L_b est algébrique (resp. relativement parfait ([2])) sur L_a en caractéristique O (resp. $p > o$) la réciproque étant vraie si l'on suppose, en outre, que $D_A(B)$ est de type fini. Notons que si B est nœthérien, ou plus généralement si $\mathfrak{n}$ est de type fini, la relation (R) s'écrit

$$\mathfrak{n} = \mathfrak{m}B,$$

ce qui exprime que B n'est pas ramifié sur A.

(ii) En caractéristique $p > 0$ (pour les corps résiduels) : si B est quasi-séparable, L_b est relativement parfait [2] sur L_a et

$$\text{(S)} \quad \mathfrak{n} = (\mathfrak{n} \cap A[B^p])\, B + \mathfrak{n}^2,$$

la réciproque étant vraie si l'on suppose en outre $D^A(B)$ de type fini. Si B est nœthérien, (S) se simplifie encore.

Globalement :

(i) Soit A un anneau nœthérien quasi-séparable sur un corps K :

— en caractéristique o, A est composé direct d'une famille finie d'extensions algébriques de K;

— en caractéristique $p > 0$, si pour tout idéal maximal de A le corps résiduel est une extension séparable (resp. de type fini) de K, A est composé direct d'une famille finie d'extensions séparables et quasi-séparables (resp. algébriques séparables) de K.

(ii) Soit A une algèbre quasi-séparable sur un corps K :

— en caractéristique o, tout idéal premier de A est maximal et tous les corps résiduels des localisés de A sont des extensions algébriques de K;

— en caractéristique $p > 0$, si pour tout idéal premier $\mathfrak{g}$ de A le corps $A\mathfrak{g}/\mathfrak{g}A\mathfrak{g}$ est de type fini sur K, alors tout idéal premier de A est maximal et tous les corps résiduels sont des extensions algébriques séparables de K;

— Sous l'une ou l'autre de ces hypothèses, le quotient de A par sa nilracine est un anneau absolument plat [3].

2. Différentielles et anneaux locaux réguliers. — On se place dans le cadre local, en supposant même A et B intègres, de corps des fractions K_a et K_b, et les cardinaux $\{L_b:L_a\}$, $\{K_b:K_a\}$, $\operatorname{rg}\mathfrak{n}$ finis.

Théorème. — *Si* $D_A(B)$ *est de type fini (en particulier si* B *est de type fini sur* A) *il y a équivalence entre :*

(i) $D_A(B)$ *est libre;*

(ii) *a. Dans le cas où* L_b *est séparable sur* L_a *:*

$$\dim_{L_b} \frac{\mathfrak{n}}{\mathfrak{n}^2 + \mathfrak{m}B} = \{K_b:K_a\} - \{L_b:L_a\};$$

b. Sinon, $p > 0$ *désignant la caractéristique de* L_b *et* L_a *:*

$$\dim_{L_b} \frac{\mathfrak{n}}{\mathfrak{n}^2 + (\mathfrak{n} \cap A[B^p])\, B} = \{K_b:K_a\} - \{L_b:L_a\}.$$

Notons que l'hypothèse « $D_A(B)$ de type fini » entraîne que les cardinaux $\{K_b:K_a\}$ et $\{L_b:L_a\}$ sont finis. De plus, l'égalité (ii) *a* s'écrit :

— Si A est un corps : rang $\mathfrak{n} = \{K_b:A\} - \{L_b:A\}$,

— Si B est non ramifié sur A : $\{K_b | K_a\} = \{L_b | L_a\}$.

COROLLAIRE. — *Si* A *est une localité sur le corps* K, *telle que* K_a *et* L_a *soient séparables sur* K, *il y a équivalence entre :*

(i) $D_K(A)$ *est libre*;

(ii) A est régulier.

PROPOSITION 1. — *Si* A *domine un corps* K, *tel que* $D_K(A)$ *soit libre et de rang fini, si* K_b *(resp.* L_a*) est séparable sur* K_a *(resp.* L_b*) et si*

$$\operatorname{rg}\mathfrak{n} - \operatorname{rg}\mathfrak{m} = \{K_b : K_a\} - \{L_b : L_a\},$$

$D_A(B)$ *est un* B-*module de dimension homologique finie* $\leqq 1$.

COROLLAIRE. — *Si* A *est un anneau local régulier contenant un corps* K, *tel que le couple* (K, A) *jouisse des propriétés énoncées dans le corollaire ci-dessus,* $D_A(B)$ *est de dimension homologique* $\leqq 1$ *sous les hypothèses de la proposition* 1.

PROPOSITION 2. — *Soit* A *un anneau local nœthérien contenant un corps* K *tel que* $\{L_a : K\}$ *soit fini et que* L_a *soit séparable sur* K. *Si* $D_K(A)$ *est libre, de rang* $\dim A + \{L_a : K\}$, A *est local régulier.*

Notons, pour conclure, que dans de nombreuses questions (*cf.* géométrie formelle) il vaut mieux séparer $D_A(B)$ en considérant

$$D'_A(B) = \frac{D_A(B)}{\bigcap_{n \geqq 0} \mathfrak{n}^n D_A(B)};$$

la proposition 2 est encore vraie, lorsqu'on y substitue $D'_K(A)$ à $D_K(A)$.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) BERGER et KUNZ, *Math. Z.*, 77, 1961, p. 314-338.

(2) BOURBAKI, *Algèbre*, chap. V, § 8, ex. 1.

(3) BOURBAKI, *Algèbre comm.*, chap. I, § 2, ex. 17.

(4) GODEMENT, *Séminaire Cartan-Chevalley*, 1955-1956, exposés 17 et 18.

(5) NAKAI, *J. Math. Soc. Japan*, 1961.

(6) NAKAI et SUZUKI, *J. Sc. Hiroshima Univ.*, série A, 24, n° 3, décembre 1960.

(*École Normale Supérieure*, 45, *rue d'Ulm*, *Paris*, 5e.)

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les demi-groupes ayant un élément unité, homomorphes à un demi-groupe donné.* Note (*) de M. **Roger Desq**, présentée par M. Gaston Julia.

Soit φ un homomorphisme d'un demi-groupe D sur un demi-groupe D'. Grâce à la relation d'équivalence ρ'_{II} introduite dans (1), nous caractérisons les sous-demi-groupes de D images inverses par φ d'un élément unité unilatère ou bilatère de D'. Les décompositions données dans (2) pour D' induisent certaines propriétés sur D.

Définition 1 (3). — Un sous-demi-groupe S de D est dit U-*homomorphique* (noté U-h.) s'il vérifie la propriété suivante :

$$xsy \in \mathrm{S} \iff xy \in \mathrm{S}; \quad \text{pour tout } s \in \mathrm{S}, \quad \forall x, y \in \mathrm{D}^* \ (^1), \quad xy \in \mathrm{D}\cdot$$

Définition 1'. — Un sous-demi-groupe S de D est dit U_d-*homomorphique* (U_d-h.) s'il vérifie la propriété suivante :

$$xsy \in \mathrm{S} \iff xs'y \in \mathrm{S}; \quad \forall s, s' \in \mathrm{S}^*, \quad \forall x, y \in \mathrm{D}^*; \quad xs, xs' \in \mathrm{D}.$$

Propriété 1. — S est U_d-h. [resp. U-h.] dans D si et seulement s'il existe un demi-groupe D' ayant un élément unité à droite [bilatère] e', et un épimorphisme φ de D sur D' tel que $\varphi^{-1}(e') = \mathrm{S}$.

Propriété 2. — S est U_d-h. [U-h.] dans D si et seulement si l'image canonique de S dans $\mathrm{D}/\rho'_{\mathrm{S}} = \mathcal{D}$ est un élément unité à droite [bilatère] de $\mathcal{D}$.

Propriété 3. — Les sous-demi-groupes U_d-h. [U-h.] de D, forment une famille de Moore.

Construction de la fermeture U-*h. pour un complexe* H *de* D. — Posons $\mathrm{H}_0 = \{ \mathrm{H} \}$, c'est-à-dire le sous-demi-groupe engendré par H

$$\mathrm{H}'_{i+1} = \bigcup_{(u,v) \in \mathrm{D}^* \times \mathrm{D}^*} u\mathrm{H}_i^* v; \quad \text{si } u\mathrm{H}_i^* v \between \mathrm{H}_i; \qquad \mathrm{H}_{i+1} = \{ \mathrm{H}'_{i+1} \};$$

$$\overline{\mathrm{H}} = \bigcup_{n=1}^{\infty} \mathrm{H}_n$$

est la fermeture cherchée.

Pour la fermeture U_d-h., il suffit de remplacer H'_{i+1} dans la construction précédente par

$$\mathrm{H}''_{i+1} = \left[\bigcup_{(x,y) \in \mathrm{D} \times \mathrm{D}^*} x\mathrm{H}_i^* y; \quad \text{si } x\mathrm{H}_i^* y \between \mathrm{H}_i \right] \cup \left[\bigcup_{v \in \mathrm{D}^*} \mathrm{H}_i v; \quad \text{si } \mathrm{H}_i v \between \mathrm{H}_i \right] \cdot$$

Théorème 1. — *Soient* φ *un épimorphisme de* D *sur* D'; D' *ayant un élément unité à droite* e, $\varphi^{-1}(e) = \mathrm{S}$; $\mathrm{D}' = \mathrm{G} + \mathrm{B}'_1 + \mathrm{B}'_2 + \mathrm{A}' + \mathrm{C}$ *la décomposition du théorème* 1 (2) *correspondant à* e.

$$\varphi^{-1}(\mathrm{G}) = \mathrm{D} - \mathrm{W}_{\mathrm{S}} \cup {}_{\mathrm{S}}\mathrm{W}; \qquad \varphi^{-1}(\mathrm{G} + \mathrm{B}'_1) = (\mathrm{D} - \mathrm{W}_{\mathrm{S}} \cup {}_{\mathrm{S}}\mathrm{W}).\cdot\mathrm{S};$$

$$\varphi^{-1}(\mathrm{B}'_1 + \mathrm{B}'_2 + \mathrm{C}) = \mathrm{W}_{\mathrm{S}}; \qquad \varphi^{-1}(\mathrm{A}' + \mathrm{C}) = {}_{\mathrm{S}}\mathrm{W};$$

$$\varphi^{-1}(\mathrm{C}) = \mathrm{W}_{\mathrm{S}} \cap {}_{\mathrm{S}}\mathrm{W}; \qquad \varphi^{-1}(\mathrm{A}') = {}_{\mathrm{S}}\mathrm{W} \setminus \mathrm{W}_{\mathrm{S}}; \qquad \varphi^{-1}(\mathrm{B}'_1 + \mathrm{B}'_2) = \mathrm{W}_{\mathrm{S}} \setminus {}_{\mathrm{S}}\mathrm{W} \quad (^4).$$

COROLLAIRE 1. — *Soit* S *un sous-demi-groupe* U_d-h. *de* D; *il existe un sous-demi-groupe* Δ *de* D *maximal pour la propriété suivante :* Δ *contient* S *et* S *est réflectif, unitaire, net dans* Δ.

THÉORÈME 2. — *Soit* S *un sous-demi-groupe* U-*h. dans* D, *si* ${}_sW \subseteq W_s$ (ou si $W_s \subseteq {}_sW$) S *est réflectif et unitaire dans* D.

THÉORÈME 3. — *Dans un demi-groupe périodique* D, *un sous-demi-groupe est* U-*h. si et seulement s'il est réflectif et unitaire.*

THÉORÈME 4. — *Soit* H *un complexe homomorphique* [1] *de* D, *pour qu'il existe un épimorphisme* φ *de* D *sur un demi-groupe* D′ *ayant un élément unité à droite; tel que* $\alpha = \varphi(H)$ *soit inversible à gauche dans* D′, *et tel que* $H = \varphi^{-1}(\alpha)$; *il faut et il suffit :*

a. qu'il existe $s \in D$, *tel que*

$$xy \in H \iff xsy \in H; \quad \forall x \in D; \quad \forall y \in D^*;$$

b. que $H \nsubseteq {}_sW$, *où* $S = \{ s \text{ vérifiant } a \}$.

COROLLAIRE 2. — *Soit* H *un complexe homomorphique de* D, *pour qu'il existe un épimorphisme* φ *de* D *sur* D′, *admettant* H *comme classe d'équivalence et tel que* φ (H) *soit inversible dans* D′, *il faut et il suffit que :*

a. il existe $s \in D$ *tel que*

$$xy \in H \iff xsy \in H; \quad \forall x, \forall y \in D^*.$$

b. $H \nsubseteq {}_sW$ *et* $H \nsubseteq W_s$, *où* $S = \{ s \text{ vérifiant } a \}$.

On a alors

$$S : U - h; \quad \rho'_H = \rho'_S; \quad S = H .\cdot H = H \cdot. H.$$

THÉORÈME 5. — *Soient* S *et* S′ *deux sous-demi-groupes de* D, S : U_d-*h.*, *pour qu'il existe un épimorphisme* φ *de* D *sur* D′ *tel que* $\varphi^{-1}(e) = S$; $\varphi(S') = f$, *où* e *et* f *sont des éléments unités à droite de* D′, *il faut et il suffit que :*

$$x\sigma y \in S \iff x\sigma' y \in S; \quad \forall \sigma, \sigma' \in S'; \quad \forall x \in D; \quad \forall y \in D^*$$

et $\Sigma \subseteq W_s \setminus {}_sW$.

Définition 2. — Un demi-groupe est dit U_d-*simple* [U-*simple*], s'il a un élément unité à droite [bilatère] *e* et si ρ'_e est l'égalité.

THÉORÈME 6. — *On obtient tous les demi-groupes* U_d-*simples* [U-*simples*] *homomorphes à un demi-groupe* D, *en prenant les demi-groupes quotients* D/ρ'_S, *où* S *décrit la famille des sous-demi-groupes* U_d-*h.* [U-*h.*] *de* D.

LEMME 1. — *Soient* D *un demi-groupe,* I *un idéal bilatère propre de* D, S *un sous-demi-groupe* U_d-*h.* [U-*h.*] *tel que* $S' = I \cap S$ *ne soit pas vide;* φ *l'homomorphisme lié à* ρ'_S. *La restriction* φ_1 *de* φ *à* I *applique* I *sur* $\mathcal{D} = D/\rho'_S$ *et le sous-demi-groupe* U_d-*h.* [U-*h.*] *correspondant à* I *est* S′.

LEMME 2. — *Soient* D *un demi-groupe,* I *un idéal bilatère propre de* D, S′ *un sous-demi-groupe* U-*h. dans* I. *Le sous-demi-groupe* U-*h.*, S *engendré par* S′ *dans* D *est tel que* $S' = S \cap I$.

Propriété 4. — Avec les notations du lemme 2 :

a. S est le complexe unitaire engendré par S′;

b. Si S′ est réflectif et unitaire dans I, il en est de même de S dans D, S est la fermeture de S′ pour cette propriété.

THÉORÈME 7. — *Tout demi-groupe* U-*simple, homomorphe à un idéal bilatère* I *d'un demi-groupe* D *est homomorphe à* D.

THÉORÈME 8. — *Il existe un isomorphisme d'ensembles ordonnés entre l'ensemble* $\mathcal{S}$ *des sous-demi-groupes* U-*h. d'un demi-groupe* D *coupant un idéal bilatère* I *de* D, *et l'ensemble* $\mathcal{S}_1$ *des sous-demi-groupes* U-*h. de cet idéal.*

THÉORÈME 9. — *Soient* D, $\mathcal{D}$ *deux demi-groupes ayant un élément unité bilatère;* φ *un épimorphisme de* D *sur* $\mathcal{D}$; $S = \varphi^{-1}(e_{\mathcal{D}})$; *et les décompositions en éléments inversibles :*

$$D = G + A' + B' + G; \qquad \mathcal{D} = \mathcal{G} + \mathcal{A}' + \mathcal{B}' + \mathcal{C}; \qquad S = G_1 + A'_1 + B'_1 + C_1.$$

1° $G_1 = S \cap G$; $A'_1 = S \cap A'$; $B'_1 = S \cap B'$; $C_1 = S \cap C$; et ces sous-demi-groupes sont respectivement U-h. dans G, A′, B′, C.

2° $\varphi(G) \simeq G/G_1$.

3° *a.* $\varphi(A' + C) = \mathcal{A}' + \mathcal{C}$ ou $\mathcal{D}$.

b. $\varphi(A' + C) = \mathcal{D} \Leftrightarrow \varphi(B' + C) = \mathcal{D}$
$\Leftrightarrow A'_1 + C_1 \neq \varnothing \Leftrightarrow B'_1 + C_1 \neq \varnothing$.

c. $\varphi(A' + C) = \mathcal{A}' + \mathcal{C} \Leftrightarrow \varphi(B' + C) = \mathcal{B} + \mathcal{C}$
$\Leftrightarrow A'_1 + C_1 = \varnothing \Leftrightarrow B'_1 + C_1 = \varnothing$,

et alors

$$\varphi(G) = \mathcal{G}; \qquad \varphi(A') = \mathcal{A}'; \qquad \varphi(B') = \mathcal{B}'; \qquad \varphi(C) = \mathcal{C}.$$

COROLLAIRE 3. — *Un demi-groupe* D, o-*simple, ayant un élément unité bilatère est un groupe avec zéro si et seulement s'il contient un sous-groupe réflectif, unitaire.*

LEMME 3. — *Soit* φ *un épimorphisme de* D *sur un demi-groupe* U_d-*simple* $\mathcal{D}$. *Soit* $S = \varphi^{-1}(e)$, *où* e *est l'élément unité à droite de la définition* 2.

a. Pour qu'un complexe U de D ait pour image un sous-groupe $\overline{U}$ de $\mathcal{D}$ ayant e pour élément unité, il faut et il suffit que la condition suivante soit vérifiée :

$$(G) \begin{cases} (G_1) & u, u' \in U \Rightarrow \exists u_1 \in U \text{ tel que } uu' \equiv u(\rho'_S); \\ (G_2) & \forall u \in U, \quad u U^* \cap S \neq \varnothing \quad (^5). \end{cases}$$

b. Pour qu'un complexe U de $\mathcal{D}$ ait pour image un sous-demi-groupe $\overline{U}$ simple de $\mathcal{D}$ ayant e pour élément unité à droite, il faut et il suffit que la condition suivante soit vérifiée :

$$(G) = (G_1) \cup (G'_2), \quad \text{avec } (G'_2) : \ \forall u \in U, \quad U^* u U^* \cap S \neq \varnothing.$$

THÉORÈME 10. — *Soit* S *un sous-demi-groupe* U_d-*h. de* D. *Tout sous-demi-groupe* U *de* D, *tel que l'intersection* $S \cap U$ *soit nette à droite* [*bilatèrement nette*] *dans* U, *a pour image dans* D *un sous-groupe* [*sous-demi-groupe simple*] $\overline{U}$ *ayant pour élément unité à droite la classe de* S mod (ρ'_S).

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) R. DESQ, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2348.

(2) R. DESQ, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 567.

(3) E. S. LYAPIN, *Demi-groupes*, Moscou, 1960.

(4) W_S et $_SW$ désignent les résidus définis par P. Dubreil (*Mém. Acad. Sc.*, 63, 1941, p. 1-52).

(5) P. LEFEBVRE, *Ann. Mat. pura appl.*, 59, 1962.

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Sur la cohomologie spéciale.*
Note (*) de M. **Weishu Shih**, présentée par M. Jean Leray.

1. *Une formule de Künneth.* — On sait déjà ([1]) que la cohomologie spéciale

$$K^i_\Lambda(X),\quad K_\Lambda(X)=K^0_\Lambda(X)\qquad (\Lambda, \text{ le corps R réel ou } \mathbf{C} \text{ complexe}),$$

d'un espace fibré X est l'aboutissement d'une suite spectrale ([1]) dont le terme initial est la cohomologie ordinaire de la base B à coefficients dans la cohomologie spéciale de la fibre F. Ainsi elle ne donne pas une relation entre les cohomologies speciales de B, F et X. Nous nous proposons d'étudier ici d'abord une telle relation pour le cas d'un produit et nous étudierons le cas général dans une Note ultérieure.

Théorème 1. — *Soient* X *et* Y *deux* C. W.-*complexes. Alors on a la suite exacte de groupes abéliens*

$$0\to K_\Lambda(X)\oplus K_\Lambda(Y)\to K_\Lambda(X\times Y)\to Q_\Lambda(X, Y)\to 0,$$

où $Q_\Lambda(X, Y)$ *est l'aboutissement d'une suite spectrale dont le terme initial est donné par*

$$E_2^{p,q}=H^p(X, K^q_\Lambda(Y)/K^q_\Lambda(y_0))\qquad \text{pour}\quad p+q=-1, 0, +1\qquad \text{et}\qquad p>0,$$

et $E_2^{p,q}=0$ *pour d'autres valeurs de p et q* (y_0 *est un point de* Y). *De plus, la suite exacte est fendue.*

2. *Un invariant algébrique associé au fibré vectoriel.* — En suivant l'idée d'Atiyah-Hirzebruch, on peut définir une sorte de cohomologie à valeur dans un groupe topologique G donnée en posant

$$\overline{K}(X)_G=[\Omega X, G],$$

le groupe des classes d'homotopie des applications de ΩX dans G, où ΩX est l'espace des lacets de X. Remarquons d'abord, qu'il existe ([3]) aussi une suite spectrale analogue à celle d'Atiyah-Hirzebruch qui converge vers $\overline{K}(X)_G$, dont le terme initial est donné par la cohomologie de ΩX à coefficients dans le groupe d'homotopie de G. D'autre part à chaque fibré principal ξ de groupe structural G et de base X on peut faire correspondre une classe

$$\bar{\xi}\in\overline{K}(X)_G.$$

Ceci provient du fait que Ω X a le même type d'homotopie que le groupe du classifiant de X ([2]).

Prenons le cas particulier où G = U (n) le groupe unitaire [resp. O (n) le groupe orthogonal]

$$\overline{K}(X)_{(n)}=\overline{K}(X)_{U(n)}.$$

Alors on a évidemment un morphisme

$$p: \overline{K}(X)_{(n)} \rightarrow K_{G}^{-1}(\Omega X),$$

et le diagramme commutatif

$$\begin{array}{ccc} H^{1}(X, U(n)) & \rightarrow & \overline{K}(X)_{(n)} \\ \downarrow & & \downarrow p \\ K_{G}^{0}(X) & \xrightarrow{\sigma} & K_{G}^{-1}(\Omega X) \end{array}$$

où $H^{1}(X, U(n))$ désigne l'ensemble des classes des fibrés unitaires et σ la suspension. Ce qui donne une relation évidente entre $\overline{K}$ et K. De plus on a

THÉORÈME 2. — *Soient ξ_1 et ξ_2 deux fibrés vectoriels complexes de dimension n (resp. réels) de base X. Supposons qu'on a*

$$\bar{\xi}_1 = \bar{\xi}_2$$

dans le groupe $\overline{K}(X)_{(n)}$. Alors les classes totales de Chern de ξ_1 et ξ_2 sont égales (resp. Stiefel-Whitney)

$$c_{\xi_1} = c_{\xi_2}.$$

En particulier, si $\bar{\xi}_1 = e$, l'élément neutre du groupe $\overline{K}(X)_{(n)}$, alors sa classe totale de Chern est nulle.

Remarque. — Il est évident que l'inverse du théorème 2 n'est pas vrai. Dans le cas où X est la sphère S^{m+1}, on peut identifier le groupe $\pi_m(U(n))$ avec un sous-groupe de $\overline{K}(S^{m+1})_{(n)}$; alors la classe caractéristique de ξ et $\bar{\xi}$ coïncident par cette identification.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) M. F. ATIYAH et F. HIRZEBRUCH, *Proc. of Symp. on pure Math.*, 3.
(2) J. MILNOR, *Ann. Math.*, 63, 1956, p. 272-284.
(3) W. SHIH, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4122.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la théorie des équations différentielles dans le cas analytique complexe.* Note (*) de M. **Martin Jurchescu**, présentée par M. Paul Montel.

Étude des fonctions rationnelles sur les solutions globales d'une équation différentielle du second ordre.

1. Nous noterons C le corps des nombres complexes muni de sa structure usuelle de corps valué, et $P_1 = C \cup \{\infty\}$ la droite projective complexe (ou la sphère de Riemann). Nous conviendrons d'appeler *espace analytique* toute variété analytique complexe ayant pour dimension complexe 1 en tout point; ainsi tout espace analytique connexe est une surface de Riemann et réciproquement.

On va considérer des paires (E, Φ), où E est un espace analytique et $\Phi = (\pi, f) : E \to (P_1)^2$ une application holomorphe dont la composante $\pi : E \to P_1$ est une application ouverte. Nous appellerons *morphisme* de la paire (E, Φ) dans la paire (E, Φ_1) toute application continue $u : E \to E_1$ telle que $\Phi = \Phi_1 \circ u$, et *isomorphisme* tout homéomorphisme $u : E \to E_1$ tel que u et u^{-1} sont des morphismes; vu le fait que π est ouverte, tout morphisme est une application holomorphe de E dans E_1.

Nous dirons qu'une paire (E, Φ) est *maximale* si elle a la propriété suivante : pour tout ouvert connexe $U < P_1$ et tout polynome irréductible $p(t) = t^k + c_1 t^{k-1} + \ldots + c_k$, c_i fonctions méromorphes sur U, il existe exactement une composante connexe V de $\pi^{-1}(U)$ telle que $p^*(f \mid V) = 0$, où $p^*(t) = t^k + c_1^* t^{k-1} + \ldots + c_k^*$, $c_i^* = c_i \circ \pi \mid V$; en outre, l'application $\pi : V \to U$ est propre et de degré k (dans le sens suivant : toute fibre de l'application $\pi : V \to U$ contient au plus k points et il existe des fibres contenant exactement k points). En particulier, si (E, Φ) est maximale, pour toute fonction méromorphe ψ sur U, il existe exactement une section continue $s : U \to E$ de π telle que $\psi = f \circ s$.

On peut montrer qu'il existe des paires maximales et que toutes les paires maximales sont isomorphes l'une à l'autre; on choisira alors l'une de ces paires maximales qui prendra le nom de *paire maximale canonique* [1], désormais (E, Φ) sera cette paire maximale canonique.

Soient Ω un ouvert connexe de $(P_1)^2$, U un ouvert connexe de P_1, ψ une fonction méromorphe sur U telle que $U \times \psi(U) \subset \Omega$, $s : U \to E$ la section continue de π telle que $\psi = f \circ s$, $V = s(U)$. Alors $\pi(V) = U$ et $f(V) = f(s(U)) = \psi(U)$, d'où $\Phi(V) \subset U \times \psi(U)$, donc $V \subset \Phi^{-1}(\Omega)$. Soit R la composante connexe de $\Phi^{-1}(\Omega)$ qui contient V. La paire $(R, \Phi \mid R)$ sera appelée le *prolongement analytique* (par rapport à Ω) de ψ.

2. Pour Y variété analytique complexe, on notera $\mathcal{O}(Y)$ l'anneau de fonctions holomorphes sur Y. Soit Ω un ouvert connexe de $C^2 \subset (P_1)^2$. Considérons une équation différentielle

$$(1) \qquad w'' = \frac{P_1(z, w, w')}{Q_1(z, w, w')}, \qquad (z, w) \in \Omega,$$

où P_1 et Q_1 sont des polynomes en w' à coefficients $\in \mathcal{O}(\Omega)$, sans facteurs irréductibles communs [dans l'anneau factoriel des polynomes en w' à coefficients dans le corps de fractions de $\mathcal{O}(\Omega)$].

Nous appellerons *solution locale* de (1) toute fonction $\psi \in \mathcal{O}(U)$ telle que :

1° U est un ouvert connexe de C et $U \times \psi(U) \subset \Omega$;

2° il existe $z_0 \in U$ tel que $Q_1(z_0, \psi(z_0), \psi'(z_0)) \not\equiv 0$;

3° $\psi''(z)\, Q_1(z, \psi(z), \psi'(z)) = P_1(z, \psi(z), \psi'(z))$ en tout point $z \in U$. Le prolongement analytique (par rapport à Ω) d'une solution locale sera appelé *solution globale* de (1).

Soit (R, Φ), $\Phi = (\pi, f)$, une solution globale de l'équation (1). Une application holomorphe $\varphi : R \to P_1$ sera dite *fonction rationnelle* sur (R, Φ) s'il existe une fonction rationnelle ρ de z, w telle que $\varphi = \rho \circ \Phi$.

Soit $\varphi = \rho \circ \Phi$ une fonction rationnelle sur (R, Φ); nous choisirons une fonction rationnelle σ de z, w telle que « l'application »

$$(z, w) \to (x = \rho(z, w),\ t = \sigma(z, w))$$

soit de rang complexe 2; alors $(R, \sigma \circ \Phi, \varphi)$ est solution globale d'une équation de la forme

$$(2) \qquad \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{P(z, w, u)}{Q(z, w, u)}, \qquad (z, w) \in \Omega,$$

où P et Q sont des polynomes en $u = dx/dt$ à coefficients $\in \mathcal{O}(\Omega)$, sans facteurs irréductibles communs. Nous dirons que la fonction rationnelle φ est en *position générale* [par rapport à l'équation (1)] s'il existe σ telle que le polynome correspondant P de l'équation (2) ait le coefficient libre $\not\equiv 0$. Par exemple, la fonction π (le cas $\rho = z$) est en position générale si $\partial(P_1) \geqq \partial(Q_1) + 3$, où $\partial(P_1)$ et $\partial(Q_1)$ sont les degrés des polynomes P_1 et Q_1 en w', et la fonction $\varphi = c\pi + f$ (le cas $\rho = cz + w$) est en position générale si $P(z, w, -c) \not\equiv 0$, ce qui a bien lieu à l'exception d'un nombre de valeurs $c \in C$.

3. Pour l'étude des fonctions rationnelles sur une solution globale de (1), nous utiliserons une technique qui tient du problème de la classification des applications holomorphes des surfaces de Riemann.

Soient X un espace localement compact et localement connexe, B un espace séparé, et $\varphi : X \to B$ une application o-dimensionnelle [i. e. continue et telle que $\dim \varphi^{-1}(b) \leqq 0$ pour tout $b \in B$]. Nous appellerons *point frontière accessible* de φ, tout filtre λ sur X tel que : 1° λ a une base formée

d'ensembles connexes; 2° l'adhérence de λ est vide; 3° pour tout $M \in \lambda$, il existe un ouvert connexe $U \subset B$ et une composante connexe V de $\varphi^{-1}(U)$ telle que $V \subset M$ et $V \in \lambda$; 4° la base de filtre $\varphi(\lambda)$ est convergente. L'ensemble des points frontières accessibles de φ sera noté β_φ et sera nommé la *frontière accessible* de φ.

Supposons maintenant que X et B soient des surfaces de Riemann et que $\varphi : X \to B$ soit une application holomorphe non constante. Une fonction u sur X, à valeurs dans la droite réelle achevée, sera nommée *fonction semi-sousharmonique*, s'il existe un ensemble fermé $M \subset X$, de capacité zéro, tel que $u \mid (X - M)$ soit sousharmonique; nous dirons qu'un ensemble $\alpha \subset \beta_\varphi$ est *polaire* s'il existe sur X une fonction semi-sousharmonique $u \not\equiv -\infty$ telle que, pour tout $\lambda \in \alpha$, la base de filtre $u(\lambda)$ est convergente vers $-\infty$. On a alors le (²).

Théorème A. — *Si β_φ est la réunion dénombrable d'ensembles polaires, alors φ est localement de type* Bl (*et, en particulier, de classe* I).

4. D'après Lelong, une fonction u sur une variété analytique complexe Y, à valeurs dans la droite réelle achevée à gauche, est dite *plurisousharmonique* si u est continue supérieurement et si, pour toute application holomorphe $\tau : D \to Y$ (D le disque unité de C), la fonction $u \circ \tau$ est sousharmonique sur D.

Nous noterons $A = C^2 - \Omega$. On a alors le (³).

Théorème B. — *Soit* (R, Φ) *une solution globale de l'équation* (1) *et soit* $\varphi : R \to P_1$ *une fonction rationnelle sur* (R, Φ); *supposons que les conditions suivantes sont remplies :*

1° $A \subset \bigcup_{i \geq 1} u_i^{-1}(-\infty)$, *où* u_i *sont des fonctions plurisousharmoniques sur* C^2 *et* $u_i \not\equiv -\infty$;

2° $u_i \circ \Phi \not\equiv -\infty$;

3° φ *est en position générale par rapport à l'équation* (1). *Alors* β_φ *est une réunion dénombrable d'ensembles polaires.*

Corollaire. — *Soit* (R, Φ) *une solution globale de l'équation* (1), *et soit* $\varphi : R \to P_1$ *une fonction rationnelle sur* (R, Φ); *supposons que* φ *soit en position générale et que* A *soit contenu dans une réunion dénombrable d'ensembles analytiques de dimension complexe* < 2 *dans* C^2. *Alors* β_φ *est une réunion dénombrable d'ensembles polaires.*

5. Considérons l'équation différentielle

$$P(z, w, w') = 0, \qquad (z, w) \in \Omega, \tag{3}$$

où P est un polynome en w', de degré ≥ 1, à coefficients $\in \mathcal{O}(\Omega)$.

Nous appellerons *solution locale* de (3) toute fonction $\psi \in \mathcal{O}(U)$ telle que : 1° U est un ouvert connexe de C et $U \times \psi(U) < \Omega$; 2° il existe $z_0 \in U$

tel que $\partial P_1/\partial w' (z_0, \psi(z_0), \psi'(z_0)) \neq 0$; 3° $P_1(z, \psi(z), \psi'(z)) = 0$, $z \in U$. Le prolongement analytique (par rapport à Ω) d'une solution locale sera appelé *solution globale*.

Soit (R, Φ), $\Phi = (\pi, f)$, une solution globale de (3), et soit $\varphi = \rho \circ \Phi : R \to P_1$ une fonction rationnelle non constante sur (R, Φ). En utilisant une fonction rationnelle σ de z, w telle que l'application $(z, w) \to (x = \rho(z, w), t = \sigma(z, w))$ soit de rang 2, on voit aisément que $(R, \sigma \circ \Phi, \varphi)$ est une solution globale d'une équation (2) avec P ayant le coefficient libre $\neq 0$, d'où, d'après le théorème B, on a le

THÉORÈME. — *Supposons qu'il existe une suite de fonctions plurisousharmoniques* $u_i \neq -\infty$ *sur* C^2 *telle que* $A \subset \bigcup_{i \geq 1} u_i^{-1}(-\infty)$ *et que* $u_i \circ \Phi \neq -\infty$. *Alors* β_φ *est une réunion dénombrable d'ensembles polaires (en particulier :* π *et* f, *lorsque* $f \neq$ Cte, *sont réunions dénombrables d'ensembles polaires).*

On a aussi un corollaire similaire à celui du théorème B.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) *Voir*, dans le *Séminaire Stoïlow* 1960-1961, la *Théorie locale des fonctions de plusieurs variables complexes*, exposés de M. JURCHESCU, à paraître en 1963 (en roumain); pour *localement* de type B*l*, *voir* M. HEINS, *The conformal mapping of Riemann surfaces*, dans : *Analytic Functions*, Princeton, 1960, p. 137-158; une application est dite de classe I si elle a la propriété Iversen.

(2) *Voir* la démonstration dans : M. JURCHESCU, *Studii și cercet. Mat.*, 12, 1961, p. 575-590 (en roumain).

(3) *Voir* la démonstration dans un travail de l'auteur qui va paraître, en roumain, dans *Studii și Cercetări Matematice*, 14, 1963.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une propriété de stabilité pour des espaces d'interpolation; applications.* Note de M. **Jacques-Louis Lions**, présentée par M. Jean Leray.

La méthode d'interpolation complexe appliquée à des espaces de traces (ou de moyennes) donne encore des espaces de traces (ou de moyennes); applications.

1. Soient A_0 et A_1 deux espaces de Banach, continûment plongés dans un même espace $\mathcal{A}$. On désigne par $S(p_0, p_1, \theta; A_0, A_1)$ l'espace décrit par

$$a = \int_{-\infty}^{+\infty} u(t)\, dt$$

lorsque u varie en satisfaisant à

(1) $$e^{\theta t} u \in L^{p_0}(A_0), \qquad e^{(\theta-1)t} u \in L^{p_1}(A_1) \qquad (1 \leqq p_i \leqq \infty,\ 0 < \theta < 1).$$

Muni de la norme

$$\| a \|_S = \inf\left(\max\left(\| e^{\theta t} u \|_{L^{p_0}(A_0)}, \| e^{(\theta-1)t} u \|_{L^{p_1}(A_1)}\right), \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} u(t)\, dt = a,\right.$$

c'est un Banach, de la famille des *espaces de moyennes* [(1), (2)] [d'ailleurs identiques, pour des valeurs convenables des paramètres (1) aux *espaces de traces* (3)].

On désigne par $[A_0, A_1]_\theta = [A_0, A_1, \delta(\theta)]$ les *espaces d'interpolation complexes* [(4), (5)].

Théorème. — *On suppose que*

(i) $1 < p_j < \infty$, $j = 0, 1$;

(ii) A_j *est réflexif*, $j = 0, 1$.

Alors

(2) $$[S(p_0, p_1, \theta_1; A_0, A_1), S(p_0, p_1, \theta_2; A_0, A_1)]_\theta = S(p_0, p_1, \theta'; A_0, A_1),$$

où $\theta' = (1-\theta)\theta_1 + \theta\theta_2$, *avec des normes équivalentes.*

Démonstration. — 1° Soit $S(p_0, p_1, \theta; A_0, A_1) = S_\theta$ et [S] le premier membre de (2). On montre d'abord que

(3) $$S_{\theta'} \subset [S].$$

En effet, si $a \in S_{\theta'}$, il existe u avec (1) (où θ' remplace θ) et

$$a = \int_{-\infty}^{+\infty} u(t)\, dt.$$

On introduit $f(\zeta)$, $\zeta = \xi + i\eta$, par

$$f(\zeta) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\lambda(\zeta-\theta)t} u(t)\, dt, \qquad \lambda = \frac{\theta_1 - \theta'}{\theta} = \frac{\theta' - \theta_2}{1-\theta}.$$

On définit ainsi une fonction holomorphe dans un voisinage de la bande $0 \leq \xi \leq 1$ à valeurs dans $A_0 + A_1$, et bornée dans cette bande. Grâce au choix de λ, on vérifie que $f(i\eta)$ [resp. $f(1+i\eta)] \in S_{\theta_1}$ (resp. $\in S_{\theta_2}$) et y dépend continûment de η en demeurant dans un borné. Alors f est holomorphe à valeurs dans $S_{\theta_1} + S_{\theta_2}$ et donc $f(\theta) \in [S]$; or $f(\theta) = a$, d'où (3), l'inclusion topologique résultant aussi des remarques ci-dessus.

2° Le point 1° n'utilise pas (i), (ii); avec ces hypothèses, les théorèmes de dualité de Caldéron [6] et des espaces de moyennes [2], on obtient par dualité une inclusion de type inverse de (3), d'où le théorème.

Si l'on prend pour A_0 le domaine commun à un nombre fini de générateurs infinitésimaux de semi-groupes bornés et commutatifs dans A_1, alors (i) et (ii) sont inutiles.

2. D'après le théorème de réitération des espaces de moyennes [2], on a

$$S(p_0, p_1, \theta; S_{\theta_1}, S_{\theta_2}) = S_{\theta'}$$

de sorte que *les espaces de moyennes* S_θ *donnent les mêmes espaces par interpolation complexe ou par les traces* (*ou les moyennes*).

3. Prenons

$$A_1 = L^p(R^n) = L^p,$$
$$A_0 = W^{m,p}(R^n) = W^{m,p} = \{ u \mid D^\alpha u \in L^p, |\alpha| \leq m \} \quad \text{(avec la norme habituelle)}.$$

Supposons $1 < p < \infty$. Par définition,

$$B^{(1-\theta)m,p} = S(p, p, \theta; W^{m,p}, L^p);$$

ces espaces, caractérisés dans [2], coïncident avec les espaces introduits par Becov [*cf.* [7], [8], [9]]. Le théorème (valide) donne

$$[B^{s_1,p}, B^{s_2,p}]_\theta = B^{(1-\theta)s_1+\theta s_2,p} \qquad (s_i > 0). \tag{4}$$

On retrouve un résultat de [6]; un cas particulier de (4) est démontré dans [10]; un résultat de même type est donné dans [11].

4. On sait que l'opérateur γ : « trace sur $x_n = 0$ » est linéaire et continu de $W^{1,p}(R^n) \to B^{1-(1/p),p}(R^{n-1})$ [12] et de $W^{m,p}(R^n) \to B^{m-(1/p),p}(R^{n-1})$; pour m entier fixé, il existe ρ linéaire continu de

$$B^{1-\frac{1}{p},p}(R^{n-1}) \to W^{1,p}(R^n) \qquad \text{et de} \qquad B^{m-\frac{1}{p},p}(R^{n-1}) \to W^{m,p}(R^n),$$

tel que $\gamma \circ \rho =$ identité [[13], [14]]. Par interpolation, on en déduit que γ (resp. ρ) est linéaire continu de

$$[W^{m,p}(R^n), W^{1,p}(R^n)]_\theta = X \to \left[B^{m-\frac{1}{p},p}(R^{n-1}), B^{1-\frac{1}{p},p}(R^{n-1})\right]_\theta = Y \quad \text{(resp. de } Y \to X).$$

Or [15]

$$X = H^{(1-\theta)m+\theta,p}(R^n) = \{ u \mid (1+|\xi|^2)^{\frac{(1-\theta)m+\theta}{2}} \mathcal{F}u \in \mathcal{F}L^p \}$$

(où $\mathcal{F}$ = transformation de Fourier). D'après (4),

$$Y = B^{(1-\theta)m+\theta-\frac{1}{p},p}(R^{n-1}).$$

Donc : *$u \to \gamma u$ est linéaire continue et surjective de*

$$H^{s,p}(R^n) \to B^{s-\frac{1}{p},p}(R^{n-1}) \qquad (s \geq 1).$$

Ce résultat est dû à Stein ([16]) qui l'a également montré lorsque $1/p < s < 1$. Le théorème de trace sur les variétés de dimension inférieure suit par utilisation de [([7]), ([8])].

5. D'après le théorème, il n'existe pas de couple A_0, A_1, avec

$$A_0 \cap A_1 \subset W^{1,p} \subset L^p \subset A_0 + A_1$$

tels que L^p et $W^{1,p}$ soient espaces de traces (pour des valeurs convenables des paramètres) entre A_0 et A_1. Sinon l'interpolation par les traces et la méthode complexe entre L^p et $W^{1,p}$ donnerait le même résultat, ce qui n'est pas le cas (Kahane, E. M. Stein).

([1]) J.-L. LIONS et J. PEETRE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1747.
([2]) J.-L. LIONS et J. PEETRE, *Publications de l'Institut des Hautes Études* (à paraître).
([3]) J.-L. LIONS, *Math. Scand.*, 9, 1961, p. 147-177.
([4]) A.-P. CALDÉRON, *Colloque de Varsovie*, 1960.
([5]) J.-L. LIONS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1851.
([6]) A.-P. CALDÉRON, Conférences Collège de France, décembre 1962 (à paraître).
([7]) BECOV, *Troudi Steklov*, 60, 1961, p. 42-81.
([8]) S. V. USPENSKI, *Dokl. Akad. Nauk*, 132, 1960, p. 60-62.
([9]) S. M. NIKOLSKI, *Ouspechi Mat. Nauk*, 16, 1961, p. 63-114.
([10]) J.-L. LIONS et E. MAGENES, *Ann. Scuola Norm. Sup. Pisa*, 16, 1962, p. 1-44; *cf.* th. 1.1, p. 4.
([11]) M. SCHECHTER, *On L^p-estimates and regularity*, II (sous presse); *cf.* th. 3.1.
([12]) E. GAGLIARDO, *Rend. Sem. Padova*, 27, 1957, p. 284-305.
([13]) L. N. SLOBODETSKI, *Dokl. Akad. Nauk*, 123, 1958, p. 616-619.
([14]) J.-L. LIONS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1851.
([15]) *Cf.* ([4]), ([5]); application du théorème de Marcinkiewicz-Michlin sur les multiplicateurs.
([16]) E. M. STEIN, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 68, 1962, p. 577-582.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Points extrémaux associés; frontières de Šilov et Choquet; principe du minimum* [1]. Note (*) de M. **Gunter Lumer**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On considère X, Y (espaces vectoriels, ou cônes) en dualité, avec la topologie induite par celle-ci. Pour G convexe (et par la suite compact) $\subset$ Y, on définit les points extrémaux associés à $F \subset X$. On étend des résultats de Krein et Milman, et reprend sous une forme géométrique quelque peu plus générale et précise, un principe général du minimum de H. Bauer. On en déduit l'existence, et caractérisation géométrique de frontières de Šilov et Choquet, et principe du minimum, pour certains ensembles de fonctions.

1. Points extrémaux associés; frontières. — Bien que, par la suite, nous considérerons des structures intrinsèquement « coniques » plutôt que « linéaires », nous commencerons par introduire quelques notions dans ce dernier cas, plus familier. Soient X et Y deux espaces vectoriels en dualité. $F \subset X$ étant quelconque, (F) désignera le cône de sommet O engendré par F, et $(F)^0$ le polaire de (F). Dans ce qui suit, les sous-ensembles explicitement considérés seront toujours non vides.

Définition 1. — Soit $F \subset X$ quelconque, $G \subset Y$ convexe. Un point $y \in G$ est dit F-extrémal, ou point extrémal de G associé à F, s'il est extrémal pour G, et si $G \cap \{y + (F)^0\} = \{y\}$.

Définition 2. — On dit qu'une face fermée $H \subset G$ est une F-face, si pour tout $y \in H$, $G \cap \{y + (F)^0\} \subset H$.

Un point est donc F-extrémal si, et seulement si, ce point est une F-face. Par un raisonnement du type employé pour prouver le théorème de Krein-Milman, on démontre le

Théorème 3. — *Si* G *est convexe compact, et* F *sépare les points de* G, *alors toute* F*-face de* G *contient au moins un point* F*-extrémal. En particulier,* G *lui-même contient au moins un point* F*-extrémal.*

Si l'on désigne encore par $\mathcal{E}_G(F)$, l'ensemble de tous les points F-extrémaux de G, frontière de Choquet de F dans G, on a dans les mêmes hypothèses du théorème précédent.

Corollaire 4. — *Pour tout* $x \in F$, $\inf(x, G)$ *est atteint en un point de* $\mathcal{E}_G(F)$, $(.,.)$ *désignant la forme bilinéaire qui met* X *et* Y *en dualité.*

Dans le même ordre d'idées, on étend un lemme de Milman directement lié à l'existence de frontières de Šilov; pour cela, il faut une hypothèse sur la structure algébrique de F.

Théorème 5. — *Supposons que* $G \subset Y$ *soit convexe compact,* $F \subset X$ *soit fermé sous l'addition et sépare les points de* G. *Soit* M *un sous-ensemble fermé de* G, *tel que* $\inf(x, M) = \inf(x, G)$ *pour tout* $x \in F$. *Alors* M *contient tout point* F*-extrémal de* G.

Désignons encore la fermeture de $\mathcal{E}_G(F)$ par $\mathfrak{S}_G(F)$, frontière de Šilov de F dans G. Clairement, théorème 5 et corollaire 4 impliquent l'existence d'un plus petit sous-ensemble fermé de G ayant la propriété de l'ensemble M considéré plus haut; à savoir $\mathfrak{S}_G(F)$. Nous nous placerons maintenant dans un cadre plus général et approprié à nos besoins.

2. Cônes abstraits.

Définition 6. — Un ensemble X sera dit un cône abstrait réel, ou plus brièvement cône réel, si c'est un demi-groupe abélien (écrit additivement) avec une identité (écrite o); pour $x \in X$, $t \in R$ positif, le produit $tx \in X$ est défini et distributif par rapport aux deux variables; $s(tx) = (st)x$, $1x = x$, pour $x \in X$, s et t positifs.

Par la suite, nous désignerons par $R + \infty$ la structure algébrique obtenue par adjonction à R de $+\infty$, que nous supposerons munie de la topologie usuelle rendant R_+ compact. Le concept d'espaces vectoriels en dualité est remplacé maintenant par celui de « cônes X et Y en dualité », la forme bilinéaire étant remplacée par une forme (x, y) additive et positivement homogène dans les deux variables, à valeurs dans $R + \infty$. Les concepts d'ensemble polaire et, par suite, ceux de F-face et point F-extrémal, s'étendent de suite à cette situation. Il en est de même des résultats de la section précédente.

Théorème 3'. — *Si* X *et* Y *sont deux cônes réels en dualité,* $G \subset Y$ *est convexe compact,* $F \subset X$ *sépare les points de* G, *alors toute* F-*face de* G *contient au moins un point* F-*extrémal. En particulier,* G *lui-même contient au moins un point* F-*extrémal.*

$\mathcal{E}_G(F)$ et $\mathfrak{S}_G(F)$ étant définis comme plus haut, on a :

Corollaire 4'. — *Dans les hypothèses du théorème précédent, pour tout* $x \in F$, $\inf(x, G)$ *est atteint en un point de* $\mathcal{E}_G(F)$.

Théorème 5'. — *Supposons que* $G \subset Y$ *soit convexe compact,* $F \subset X$ *fermé sous l'addition et séparant les points de* G; X *et* Y *étant deux cônes réels en dualité. Soit* M *un sous-ensemble fermé de* G, *tel que* $\inf(x, M) = \inf(x, G)$ *pour tout* $x \in F$. *Alors* M *contient* $\mathcal{E}_G(F)$.

De même qu'avant, du théorème 5' et corollaire 4' suit que $\mathfrak{S}_G(F)$ a la propriété de frontière de Šilov.

Supposons maintenant X, Y, F, G comme au théorème 3'. Soit S un sous-ensemble quelconque de G. Reprenant une idée de H. Bauer, soit P l'ensemble des parties de G; $\mathfrak{C} \subset G \times P$; c'est-à-dire $\mathfrak{C}$ consiste d'éléments de la forme $\{y, A\}$, avec $y \in G$, $A \subset P$. On fera, de plus, sur $\mathfrak{C}$, les suppositions suivantes :

1° $\forall y \in S$, $\exists A \subset P$ tel que $\{y, A\} \in \mathfrak{C}$;

2° $\{y, A\} \in \mathfrak{C}$, $x \in F$, $(x, A) \geq (x, y) \Rightarrow (x, A) = (x, y)$. Le concept de stabilité défini ci-dessous correspond à ce que Bauer appelle extrémal dans ([2]).

DÉFINITION 7. — Un point $y \in G$ est dit stable par rapport à $\mathcal{C}$, si $\{y, A\} \in \mathcal{C} \Rightarrow A = \{y\}$.

En général, un point stable n'est pas nécessairement un point extrémal de G; mais on a :

THÉORÈME 8. — *Supposons que l'intersection de* S *avec toute* F-*face de* G *soit non vide. Alors, pour tout* $x \in F$, *il y a* $y \in G$, *stable et* F-*extrémal, tel que* $\inf(x, G) = (x, y)$.

3. CÔNES DE FONCTIONS SEMI-CONTINUES. — Soit E un ensemble quelconque, F un ensemble de fonctions sur E à valeurs dans $R + \infty$. Désignons par X le cône engendré par F.

DÉFINITION 9. — Une fonction y de X en $R + \infty$, se dit une fonctionnelle conique sur X, si elle est additive et positivement homogène. Une fonctionnelle conique y sur X, se dit monotone si $y(x) \geqq y(x')$ lorsque $x(\xi) \geqq x'(\xi)$ pour tout $\xi \in E$.

L'ensemble Y de toutes les fonctionnelles coniques monotones sur X est aussi un cône; X et Y sont d'ailleurs mis en dualité par la forme $(x, y) = y(x)$. Désignons par 1 la fonction identiquement $= 1$ sur E. Dans la suite nous supposerons — sans perte de généralité — que $1 \in X$. Soit alors $G = \{y : y(1) = 1\}$. On montre que G est compact dans la topologie induite par la dualité, et naturellement F sépare les points de G. La théorie précédente est ainsi applicable. Nous allons montrer comment elle se rattache aux concepts de frontières de Choquet et Šilov considérés par E. Bishop et K. de Leeuw, et H. Bauer [(3), (4), (5)] et en déduire plusieurs résultats de ce dernier. Pour passer au cas fonctionnel on utilise un lemme d'extension de fonctionnelles coniques qui se déduit aisément d'un théorème de G. Aumann [(6), (7)] avec la généralité dont nous avons besoin. Les notations sont celles du paragraphe 3.

LEMME 10. — *Soit* X_1 *un sous-cône de* X, y_1 *une fonctionnelle conique monotone sur* X_1, X_0 *un sous-espace linéaire de* X *formé de fonctions bornées en valeur absolue. Alors* y_1 *peut être prolongée en une fonctionnelle conique* y *définie sur le cône engendré par* X_1 *et* X_0, *linéaire sur* X_0, *et monotone sur le cône engendré par* X_1 *et* X_0.

Dorénavant, nous supposerons que E est un espace compact séparé, et que F consiste en fonctions semi-continues inférieurement. $C_r(E)$ désignera l'espace linéaire de toutes les fonctions continues à valeurs réelles sur E. On voit alors facilement que si X contient $C_r(E)$, et y est une fonctionnelle conique monotone sur X, $y(1) = 1$, il existe une mesure non négative μ sur E (de masse totale 1), telle que $\int^* x \, d\mu \leqq y(x)$, $\forall x \in X$ (8). On montre alors aisément que si $X = (F) + C_r(E)$, et G est défini comme plus haut dans le paragraphe 3, tout point F-extrémal y de G est de la forme $y(x) = x(\xi)$, $\xi \in E$, $\forall x \in X$. Après ces préambules, nous passerons dans une publication suivante aux applications mentionnées plus haut.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) Ce travail a été subventionné par National Science Foundation; grant 60-2647.

(2) H. BAUER, *Arch. Math.*, 11, 1960, p. 200-205.

(3) E. BISHOP et K. DE LEEUW, *Ann. Inst. Fourier*, 9, 1959, p. 305-331.

(4) H. BAUER, *Séminaire de théorie du potentiel*, 3, 1958-1959, n° 7, 23 pages (Institut H. Poincaré, Paris).

(5) H. BAUER, *Ann. Inst. Fourier*, 11, 1961, p. 89-136.

(6) G. AUMANN, *Arch. Math.*, 8, 1957, p. 422-427.

(7) Théorème 3, p. 424. La démonstration directe du lemme 10 — modifiant celle du théorème de Hahn-Banach — n'est d'ailleurs pas difficile.

(8) $\int^*$ désigne l'intégrale supérieure.

(*University of Washington et Université de Grenoble.*)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur le théorème de Denjoy-Carleman pour les applications vectorielles indéfiniment différentiables quasi-analytiques.* Note (*) de M. **Léopoldo Nachbin** [1], présentée par M. Arnaud Denjoy.

On indique une condition suffisante pour qu'une application indéfiniment différentiable d'une variable vectorielle à valeurs vectorielles soit quasi-analytique. On utilise, pour cela, des majorations des différentielles successives par des multi-semi-normes.

Soient $\mathcal{E}$ et $\mathcal{F}$ deux espaces vectoriels topologiques réels localement convexes, $\mathcal{F}$ étant séparé. Considérons une application indéfiniment différentiable $\varphi : \mathrm{U} \to \mathcal{F}$, où $\mathrm{U} \subset \mathcal{E}$ est ouvert et connexe [2]. Désignons par $\mathrm{D}^m\varphi(x)$ sa $m^{\text{ième}}$ différentielle au point $x \in \mathrm{U}$: c'est donc une application m-linéaire symétrique hypocontinue [3], définie sur la puissance cartésienne $\mathcal{E}^m = \mathcal{E} \times \ldots \times \mathcal{E}$ (m fois) à valeurs dans $\mathcal{F}$, dont la valeur au point $(x_1, \ldots, x_m) \in \mathcal{E}^m$ sera notée par $\mathrm{D}^m\varphi(x; x_1, \ldots, x_m) \in \mathcal{F}$. Nous dirons que φ est quasi-analytique si, quel que soit $x \in \mathrm{U}$, le sous-espace vectoriel fermé de $\mathcal{F}$ engendré par tous les $\mathrm{D}^m\varphi(x; x_1, \ldots, x_m)$, pour $x_1, \ldots, x_m \in \mathcal{E}$ et $m = 0, 1, \ldots$ arbitraires, est indépendant de x et coïncide avec le sous-espace vectoriel fermé de $\mathcal{F}$ engendré par $\varphi(\mathrm{U})$. Ceci entraîne que, si $\mathrm{D}^m\varphi(x) = 0$ pour un certain $x \in \mathrm{U}$ et tout $m = 0, 1, \ldots$, alors $\varphi = 0$. Notons que, si φ est localement quasi-analytique, ou si φ est analytique, alors elle est quasi-analytique.

Une m-semi-norme α_m sur $\mathcal{E}$, pour $m = 0, 1, \ldots$, est une fonction réelle positive sur $\mathcal{E}^m$ telle que, pour chaque $i = 1, \ldots, m$, la fonction partielle $x_i \to \alpha_m(x_1, \ldots, x_i, \ldots, x_m)$ est une semi-norme au sens usuel, les vecteurs $x_j \in \mathcal{E}$, pour $j = 1, \ldots, m$, $j \neq i$, étant fixes (une 0-semi-norme est un nombre réel positif; toute 1-semi-norme est une semi-norme usuelle). On supposera de plus α_m symétrique. On dira qu'une suite (α_m), $m = 0, 1, \ldots$, où α_m est une m-semi-norme symétrique sur $\mathcal{E}$, satisfait à la condition de Denjoy-Carleman si $\mathcal{E}$ est l'adhérence de son sous-espace vectoriel engendré par les $x \in \mathcal{E}$ tels que

$$(1)\qquad \sum_{m \geq \sup(1,h)} \frac{1}{\sqrt[m]{\alpha_m(x, \ldots, x, x_1, \ldots, x_h)}} = +\infty$$

(x répété $m - h$ fois) quels que soient $h = 0, 1, \ldots$ et $x_1, \ldots, x_h \in \mathcal{E}$. Remarquons que, si $\mathcal{E}$ est semi-normé et α_m définie par

$$\alpha_m(x_1, \ldots, x_m) = \mathrm{M}_m \|x_1\| \ldots \|x_m\|, \qquad \text{où } \mathrm{M}_m \geq 0$$

(comme c'est toujours le cas si $\mathcal{E} = \mathbf{R}$), la condition de Denjoy-Carleman est alors satisfaite si et seulement si

$$(2)\qquad \sum_{m \geq 1} \frac{1}{\sqrt[m]{m\,\mathrm{M}_m}} = +\infty,$$

auquel cas tout $x \in \mathcal{E}$ satisfait à (1). Ceci est à l'origine de la terminologie ci-dessus.

Théorème. — *Pour que* φ *soit quasi-analytique, il suffit que, pour toute semi-norme continue* β *sur* $\mathcal{F}$, *on puisse trouver une suite* (α_m), $m = 0, 1, \ldots$, *où* α_m *est une m-semi-norme symétrique sur* $\mathcal{E}$, *satisfaisant à la condition de Denjoy-Carleman, telle que*

$$\beta[D^m \varphi(x; x_1, \ldots, x_m)] \leq \alpha_m(x_1, \ldots, x_m)$$

quels que soient $x \in U$, $x_1, \ldots, x_m \in \mathcal{E}$, $m = 0, 1, \ldots$.

Ce théorème contient comme cas particulier la partie suffisante du théorème classique de Denjoy-Carleman. D'autre part, il est une conséquence, par récurrence finie, du théorème classique de Denjoy-Carleman. Un aspect à signaler dans l'énoncé du théorème ci-dessus est qu'on admet pour les différentielles des majorations uniformes (par rapport à $x \in U$) par des multi-semi-normes symétriques générales, et non pas forcément par celles du type particulier $M_m \alpha(x_1) \ldots \alpha(x_m)$, où α est une semi-norme sur $\mathcal{E}$, ce qui du reste est naturel, parce que la fonction

$$(x_1, \ldots, x_m) \to \sup_{x \in U} \beta[D^m \varphi(x; x_1, \ldots, x_m)],$$

pourvu qu'elle soit partout finie sur $\mathcal{E}^m$, constitue elle-même une m-semi-norme symétrique sur $\mathcal{E}$. Observons que le théorème de cette Note entraîne le corollaire bien connu suivant : pour que φ soit quasi-analytique, il suffit que, pour toute semi-norme continue β sur $\mathcal{F}$, il existe une semi-norme continue α sur $\mathcal{E}$ et une suite (M_m), $m = 0, 1, \ldots$ à termes positifs satisfaisant à (2), telles que

$$\| D^m \varphi(x) \|_{\alpha,\beta} \leq M_m \quad \text{quel que soit } x \in U ;$$

ce qui revient à prendre

$$\alpha_m(x_1, \ldots, x_m) = M_m \alpha(x_1) \ldots \alpha(x_m).$$

Néanmoins, ce corollaire ne suffit pas dans les cas en vue. Le théorème de quasi-analyticité ci-dessus trouve son application immédiate dans l'étude du problème d'approximation de Bernstein ([4]).

(*) Séance du 14 janvier 1963.

([1]) Actuellement à la Faculté des Sciences de Paris.

([2]) Pour la notion classique d'application vectorielle indéfiniment différentiable, *voir*, par exemple, S. Lang, *Introduction to differentiable manifolds*, 1962, p. 6. En réalité, le théorème qu'on va énoncer reste valable pour d'autres versions connues et moins exigeantes de cette notion.

([3]) *Voir* J. Dieudonné et L. Schwartz, *Ann. Inst. Fourier*, 1, 1949; N. Bourbaki, *Espaces vectoriels topologiques*, chap. III, 1955.

([4]) *Voir* L. Nachbin, *Résultats récents et problèmes de nature algébrique en théorie de l'approximation* (Proceedings of the International Congress of Mathematicians, Stockholm, 1962); *Fonctions analytiques et quasi-analytiques vectorielles et le problème d'approximation de Bernstein* (Séminaire Lelong-Kahane-Malliavin, Faculté des Sciences de Paris, 1962-1963).

(Centro Brasileiro de Pesquisas Fisicas
Instituto de Matemàtica Pura e Aplicada
Universidade do Brasil, Rio de Janeiro.)

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Application du principe de Whittaker au lissage local pour sommes trigonométriques : Compléments.* Note (*) de M. **Michel Ritout**, transmise par M. Léopold Escande.

L'application du principe de Whittaker au lissage local pour sommes trigonométriques est utilisée ici pour l'interpolation et la différentiation d'une suite expérimentale. La méthode, en première approximation, se rattache à la théorie des filtres linéaires.

1. *Rappels.* — Dans une Note précédente ([3]), nous avons trouvé comme valeur ajustée y_0 correspondant à la valeur v_0 de la suite expérimentale

$$\ldots,\ v_{-k},\ \ldots,\ v_{-1},\ v_0,\ v_1,\ \ldots,\ v_k,\ \ldots$$

à abscisses équidistantes, la quantité

$$(1)\qquad y_0=\frac{2}{2m+1}\left[\frac{\mathfrak{M}_0}{2}+\sum_{j=1}^{r}\frac{\mathfrak{M}_j}{1+64\lambda^2\sin^6\left(\dfrac{j\pi}{2m+1}\right)}\right],$$

avec

$$\mathfrak{M}_j=\sum_{k=-m}^{+m}v_k\cos\left(\frac{2kj\pi}{2m+1}\right).$$

2. *Influence du paramètre* λ^2. — La formule (1) montre que, lorsque λ^2 augmente indéfiniment, y_0 tend vers $\mathfrak{M}_0/(2m+1)$, c'est-à-dire qu'à la limite, la valeur ajustée est obtenue par une moyenne arithmétique classique.

3. *Ajustement des dérivées successives.* — Représentons toujours ([3]) la suite v_n dans l'intervalle $(-\pi, +\pi)$ par

$$(2)\qquad U(x)\equiv a_0+a_1\cos x+\ldots+a_r\cos rx+b_1\sin x+\ldots+b_r\sin rx.$$

Nous prendrons comme valeur ajustée de la dérivée d'ordre i au point d'abscisse O la quantité $U^{(i)}(O)$ que nous noterons $U_0^{(i)}$.

D'après (2)

$$(\text{I})\qquad U_0^{(2p)}=(-1)^p\sum_{j=1}^{r}j^{2p}a_j\qquad\text{et}\qquad U_0^{(2p+1)}=(-1)^p\sum_{j=1}^{r}j^{2p+1}b_j.$$

Nous avons vu ([3]) que

$$(\text{II})\qquad\begin{cases}a_0=\dfrac{2}{2m+1}\,\dfrac{\mathfrak{M}_0}{2} & (j=0),\\[2ex] a_j=\dfrac{2}{2m+1}\,\dfrac{\mathfrak{M}_j}{1+64\lambda^2\sin^6\left(\dfrac{j\pi}{2m+1}\right)} & (j=1,2,\ldots,r);\end{cases}$$

de façon analogue on peut obtenir

$$\text{(III)}\quad \left\{\begin{array}{l} b_j = \dfrac{2}{2m+1}\,\dfrac{\mathfrak{N}_j}{1+64\lambda^2\sin^6\left(\dfrac{j\pi}{2m+1}\right)} \qquad (j=1, 2, \ldots, r), \\ \text{si}\quad \mathfrak{N}_j = \displaystyle\sum_{k=-m}^{+m} v_k \sin\left(\dfrac{2kj\pi}{2m+1}\right). \end{array}\right.$$

Donc, d'après (I), (II) et (III) :

$$U_0^{(2p)} = \frac{2}{2m+1}(-1)^p \sum_{j=1}^{r} \frac{j^{2p}\mathfrak{N}_j}{1+64\lambda^2\sin^6\left(\dfrac{j\pi}{2m+1}\right)},$$

$$U_0^{(2p+1)} = \frac{2}{2m+1}(-1)^p \sum_{j=1}^{r} \frac{j^{2p+1}\mathfrak{N}_j}{1+64\lambda^2\sin^6\left(\dfrac{j\pi}{2m+1}\right)}.$$

4. *Passage à la variable continue* [1]. — D'après (1), la valeur ajustée y_n correspondant à v_n est

$$\text{(IV)}\quad \left\{\begin{array}{l} y_n = \displaystyle\sum_{k=n-m}^{n+m} \mathcal{L}_{n-k} v_k, \\ \text{avec}\quad \mathcal{L}_k = \dfrac{1}{2m+1}\displaystyle\sum_{j=-r}^{+r} \dfrac{\cos\left(\dfrac{2kj\pi}{2m+1}\right)}{1+64\lambda^2\sin^6\left(\dfrac{j\pi}{2m+1}\right)}. \end{array}\right.$$

Associons maintenant à v_n l'abscisse n.

De (IV) on déduit la formule d'interpolation d'ajustement [1] :

$$\text{(V)}\quad \left\{\begin{array}{l} y(x) = \displaystyle\sum_{k=n-m}^{n+m} \mathcal{L}(x-k) v_k, \qquad \text{si } n \text{ est l'entier le plus proche de } x \\ \text{avec}\quad \mathcal{L}(x) = \dfrac{1}{2m+1}\displaystyle\sum_{j=-r}^{+r} \dfrac{\cos\left(\dfrac{2j\pi x}{2m+1}\right)}{1+64\lambda^2\sin^6\left(\dfrac{j\pi}{2m+1}\right)}; \end{array}\right.$$

$\mathcal{L}(x)$ s'écrit :

$$(3)\quad \mathcal{L}(x) = \frac{L}{r}\sum_{j=-r}^{+r} \frac{\cos\left(\dfrac{2\pi j x L}{r}\right)}{1+64\lambda^2\sin^6\left(\dfrac{j\pi L}{r}\right)} \qquad \text{si}\quad L = \frac{r}{2m+1}$$

Sous la forme (3), $\mathcal{L}(x)$ est l'approximation pour les rectangles de l'intégrale

$$(4)\quad \hat{\mathcal{L}}(x) = \int_{-L}^{+L} \frac{\cos 2\pi u x}{1+64\lambda^2\sin^6(\pi u)}\,du,$$

$\mathcal{L}(x)$ a pour transformée de Fourier la fonction

$$G\left(\frac{u}{L}\right)=\begin{cases}\dfrac{1}{1+64\,\lambda^2\sin^6(\pi u)} & \text{si } -L\leqq u\leqq L,\\ 0 & \text{si } |u|>L.\end{cases} \tag{5}$$

Ce résultat est à rapprocher de la théorie des filtres linéaires ([3]).

(*) Séance du 14 janvier 1963.

([1]) I. J. SCHŒNBERG, *Contributions to the problem of Approximation of equidistant data* (*Q. A. M.*, 4, n° 1).

([2]) J. ARSAC, *Transformation de Fourier et théorie des distributions.*

([3]) M. RITOUT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3113.

(*Laboratoire de Physique Mathématique de l'Université de Toulouse*).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Intégrales stochastiques associées à une martingale de carré intégrable.* Note (*) de M. **Philippe Courrège**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On étend à une martingale de carré intégrable, les méthodes de prolongement de l'intégrale stochastique introduites par J. L. Doob et K. Ito dans le cas du mouvement brownien; on utilise pour cela le processus croissant intégrable associé par P. A. Meyer à une telle martingale, ainsi que la méthode de changement stochastique de temps.

1. *Notations.* — (Ω, F, P) est un espace probabilisé complet; $(F_t)_{t\in R}$ est une famille croissante et continue à droite de sous-tribus de F, telle que, pour tout $t \in R$, F_t contient les ensembles P-négligeables de F.

Tous les temps d'arrêt [([1]), p. 194; ([2]), p. 301] que nous considérerons seront relatifs à la famille (F_t) et seront bornés.

Un processus stochastique $\Phi = (\Phi_t)_{t\in R}$ est *bien adapté* (resp. *fortement bien adapté*) si Φ_t est F_t-mesurable pour tout $t \in R$ (resp. Φ_T est F_T-mesurable pour tout temps d'arrêt borné T [(ou $\Phi_T(\omega) = \Phi_{T(\omega)}(\omega)$, $\forall \omega \in \Omega$)].

Un processus est *mesurable* si l'application $(t, \omega) \to \Phi_t(\omega)$ est mesurable pour la tribu $\mathcal{B}_R \times F$ sur $R \times \Omega$ ($\mathcal{B}_R$ étant la tribu borélienne de R); un processus $\Phi = (\Phi_t)_{t\in R}$ est *intégrable* (resp. de *carré intégrable*) si $\Phi_t \in \mathcal{L}^1(\Omega, F, P)$ [resp. $\Phi_t \in \mathcal{L}^2(\Omega, F, P)$] pour tout $t \in R$.

Nous appellerons *fonction étagée stochastique* tout processus stochastique $\Phi = (\Phi_t)_{t\in R}$ de la forme

$$\Phi_t = \sum_{i=1}^{n-1} \varphi_i 1^{\Omega}_{\{T_i < t \leq T_{i+1}\}},$$

où $(T_i)_{1\leq i\leq n}$ est une suite croissante de temps d'arrêt bornés, et où, pour tout i, φ_i est une variable aléatoire F_{T_i} mesurable et bornée. ($\{T_i < t \leq T_{i+1}\}$ désigne l'ensemble $\{\omega \mid T_i(\omega) < t \leq T_{i+1}(\omega)\}$, et 1^{Ω}_M l'indicateur de $M \subset \Omega$). Si tous les temps d'arrêt T_i sont constants, nous dirons que Φ est une *fonction étagée.*

Nous désignerons par $\mathfrak{M}$ (resp. $\mathfrak{S}$) la plus petite tribu sur $R \times \Omega$ pour laquelle les processus mesurables et fortement bien adaptés (resp. bien adaptés et à trajectoires continues à gauche) sont des fonctions mesurables de (t, ω); $\mathfrak{S} \subset \mathfrak{M}$.

2. *Position du problème; intégrale stochastique des fonctions étagées stochastiques.* — Soit $X = (X_t)_{t\in R}$ une martingale [([2]), p. 408] de carré intégrable, et $A = (A_t)_{t\in R}$ l'unique processus croissant intégrable naturel [([1]), p. 203, th. 4; ([3]), th. 5; ([4]), p. 1113, th. 4] tel qu'on ait

$$\text{(D)} \qquad \forall s \leq t, \qquad E\{(X_t - X_s)^2 \mid F_s\} = E\{A_t - A_s \mid F_s\}.$$

Nous appellerons *intégrale stochastique de la fonction étagée stochastique* $\Phi = (\Phi_t)_{t\in R}$, la variable aléatoire

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_t\, dX_t = \sum_{i=1}^{n} \varphi_i (X_{T_{i+1}} - X_{T_i}).$$

Théorème 1. — *L'application* $\Phi \to \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_t\, dX_t$ *ainsi définie (que nous appellerons aussi « intégrale stochastique ») a les propriétés :*

$$(IS_1) \qquad E\left\{\left|\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_t\, dX_t\right|^2\right\} = E\left\{\int_{-\infty}^{+\infty} |\Phi_t|^2\, dA_t\right\} < +\infty;$$

$$(IS_2) \qquad E\left\{\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_t\, dX_t\right\} = 0;$$

(M) Si $(Y_t)_{t\in R}$ *est un processus stochastique tel que, pour tout* $t \in R$,

$$Y_t = \int_{-\infty}^{t} \Phi_u\, dX_u = \int_{-\infty}^{+\infty} 1^{R}_{]-\infty, t]}(u)\, \Phi_u\, dX_u \quad \text{P-S.}$$

Alors $(Y_t)_{t\in R}$ *est une* martingale de carré intégrable.

Soit ν_A la mesure positive sur l'espace mesurable $(R \times \Omega, \mathcal{B}_R \times F)$, définie par

$$\int \Psi\, d\nu_A = E\left\{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_t\, dA_t\right\},$$

pour tout processus Ψ mesurable et $\geqq 0$.

La relation (IS_1) signifie que l'intégrale stochastique est une isométrie de l'espace $\mathcal{E}$ des fonctions étagées, considéré comme sous-espace de $\mathcal{L}^2 (R \times \Omega, \mathcal{B}_R \times F, \nu_A)$, dans $L^2 (\Omega, F, P)$. Il en résulte qu'on peut la prolonger à l'adhérence $\bar{\mathcal{E}}$ de $\mathcal{E}$ dans $\mathcal{L}^2 (R \times \Omega, \mathcal{B}_R \times F, \nu_A)$ (cette adhérence coïncide d'ailleurs, d'après le théorème 3 (n° 4), avec celle de l'ensemble $\mathcal{E}_S$ des fonctions étagées stochastiques); et ce prolongement, que nous noterons encore $\Phi \to \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_t\, dX_t$ a encore les propriétés (IS_1), (IS_2) et (M).

On étudie ci-dessous (nos 3 et 4) l'étendue de $\bar{\mathcal{E}}$.

3. *Cas d'une martingale de carré intégrable quasi continue à gauche.* — On dit que la martingale $X = (X_t)_{t\in R}$ est quasi continue à gauche, si pour toute suite (T_n) de temps d'arrêt croissant P-S vers un temps d'arrêt borné T, on a

$$X_T = \lim_{n\to\infty} X_{T_n} \quad \text{P-S.}$$

Le processus croissant A a alors ses *trajectoires continues* [(1), p. 200, th. 3].

Théorème 2. — *Si la martingale de carré intégrable* $X = (X_t)_{t\in R}$ *est quasi continue à gauche, l'espace* $\mathcal{E}$ *des fonctions étagées est dense dans*

l'espace $\mathcal{L}^2(\mathrm{R}\times\Omega, \mathfrak{M}, \nu_{\mathrm{A}}) = \mathcal{L}^2$ *des processus* Φ *mesurables et fortement bien adaptés tels que*

$$\mathrm{E}\left\{\int_{-\infty}^{+\infty}|\Phi_t|^2 d\mathrm{A}_t\right\}<+\infty,$$

et l'intégrale stochastique $\Phi\to\int_{-\infty}^{+\infty}\Phi_t d\mathrm{X}_t$ *admet un prolongement unique à l'espace* $\mathcal{L}^2$ *ayant les propriétés* (IS_1), (IS_2) *et* (M) (*cf.* n° 2).

On montre que l'espace $\mathcal{E}_{\mathrm{S}}$ des fonctions étagées stochastiques est dense dans l'espace $\mathcal{L}^2$, en se ramenant, par un *changement stochastique de temps*, au cas déjà élucidé [(5), p. 439; (6), p. 176] où $\mathrm{A}_t = t$ pour tout t.

4. *Cas d'une martingale quelconque.* — On peut délimiter comme suit l'étendue de l'adhérence $\overline{\mathcal{E}}$ de $\mathcal{E}$ dans $\mathcal{L}^2(\mathrm{R}\times\Omega, \mathcal{B}_{\mathrm{R}}\times\mathrm{F}, \nu_{\mathrm{A}})$:

Théorème 3. — *Soit* X *une martingale de carré intégrable; l'espace* $\mathcal{E}$ *des fonctions étagées est dense dans l'espace* $\mathcal{L}^2(\mathrm{R}\times\Omega, \mathfrak{S}, \nu_{\mathrm{A}})$ *des processus* Φ $\mathfrak{S}$*-mesurables et tels que*

$$\mathrm{E}\left\{\int_{-\infty}^{+\infty}|\Phi_t|^2 d\mathrm{A}_t\right\}<+\infty.$$

En outre, si la martingale X n'est pas quasi continue à gauche, *l'adhérence* $\overline{\mathcal{E}}$ *de* $\mathcal{E}$ *dans* $\mathcal{L}^2(\mathrm{R}\times\Omega, \mathcal{B}_{\mathrm{R}}\times\mathrm{F}, \nu_{\mathrm{A}})$ ne contient pas nécessairement *l'ensemble des processus* Ψ *bien adaptés, à trajectoires continues à droite et tels que*

$$\mathrm{E}\left\{\int_{-\infty}^{+\infty}|\Psi_t|^2 d\mathrm{A}_t\right\}<+\infty.$$

5. *Utilisation de la convergence en probabilités.* — Soit M l'espace des classes de variables aléatoires équivalentes (pour P), et, pour tout $h\in\mathrm{M}$,

$$\rho(h)=\mathrm{E}\left\{\frac{|h|}{1+|h|}\right\};$$

l'écart $\rho(h-h')$ définit sur M la topologie de la convergence en probabilités.

On a alors le résultat suivant qui généralise un résultat de K. Ito relatif au mouvement brownien [(6), p. 180].

Théorème 4. — *Soit* X *une martingale de carré intégrable quasi continue à gauche; pour tout processus* Φ, $\mathfrak{M}$*-mesurable et tel que*

$$\mathrm{E}\left\{\int_{-\infty}^{+\infty}|\Phi_t|^2 d\mathrm{A}_t\right\}<+\infty,$$

on a l'inégalité

$$(\mathrm{P})\qquad \rho\left(\int_{-\infty}^{+\infty}\Phi_t d\mathrm{X}_t\right)\leq 4\,\rho\left(\sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty}|\Phi_t|^2 d\mathrm{A}_t}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

Le théorème 4 permet, dans le cas où X est quasi continue à gauche, de prolonger par continuité l'intégrale stochastique $\Phi \to \int_{-\infty}^{+\infty} |\Phi_t|^2 \, dX_t$ en une application, que nous noterons de la même façon, de l'espace $\mathcal{L}$ des processus Φ, $\mathcal{M}$-mesurables, tels que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Phi_t|^2 \, dA_t < +\infty \quad \text{P-S}$$

dans l'espace M, de telle sorte que l'inégalité (P) soit encore satisfaite.

Ce prolongement coïncide avec celui introduit au n° 3 sur l'espace $\mathcal{L}^2(R \times \Omega, \mathcal{M}, \nu_A)$, mais, en dehors de cet espace ne satisfait plus nécessairement (IS_1), (IS_2) ou (M).

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) P. A. MEYER, *Ill. J. Math.*, 6, n° 2, June 1962.

(2) Séminaire Brelot-Choquet-Deny (Théorie du potentiel), 5e année, 1960-1961.

(3) P. A. MEYER, *Ill. J. Math.* (sous presse).

(4) Séminaire Brelot-Choquet-Deny (Théorie du potentiel), 6e année, 1962.

(5) J. L. DOOB, *Stochastic Processes*, Wiley, New-York.

(6) K. ITO, *Lectures on Stochastic Processes*, Tata Institut of Fondamental Research, Bombay, 1961.

MÉCANIQUE. — *Les liaisons unilatérales et le principe de Gauss.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Moreau**, présentée par M. Jean Leray.

Soit un système matériel auquel des liaisons différentiables, bilatérales, sans frottement, laissent n degrés de liberté; soit un paramétrage régulier $(q_1, q_2, \ldots, q_n)$ et la fonction énergie cinétique

$$T(q, q', t) = \frac{1}{2}\sum_{i,k} a^{ik}(q, t)\, q'_i q'_k + \sum_i b^i(q, t)\, q'_i + c(q, t).$$

Ce système est, en outre, soumis à une famille de *liaisons unilatérales* décrites par les inégalités (supposées compatibles)

(1) $$f_\alpha(q, t) \geqq 0 \qquad (\forall\, \alpha \in \mathrm{I}, \text{ ensemble fini d'indices}).$$

Ces liaisons unilatérales sont sans frottement, c'est-à-dire que les forces de réaction qui assurent $f_\alpha \geqq 0$ ont des composantes covariantes de la forme $\lambda_\alpha u^i_\alpha$, avec $\lambda_\alpha \geqq 0$ et $u^i_\alpha = \partial f_\alpha / \partial q_i$; en outre,

(2) $$\lambda_\alpha = 0 \quad \text{pour toute configuration telle que } f_\alpha > 0.$$

Enfin on donne les composantes covariantes Q^i (fonctions continues de q, q', t) des forces actives appliquées au système. A un instant t_0 on suppose données les valeurs des q_i et des q'_i, compatibles avec tous les contacts $f_\alpha = 0$, c'est-à-dire qu'à cet instant

(3) $$\frac{df_\alpha}{dt} = \frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + \sum_i u^i_\alpha q'_i = 0 \qquad (\forall\, \alpha \in \mathrm{I}).$$

Le problème posé (¹) *est de déterminer l'état d'accélération « immédiatement postérieur à* t_0 », c'est-à-dire les limites à droite $q''_i(t_0^+)$.

Soit (e_i) une base dans un espace vectoriel E, de dimension n, et (e^i) la base duale dans l'espace dual E^*; la matrice symétrique (a^{ik}) représente dans ces bases une bijection linéaire A de E^* sur E. On munit E d'une structure d'espace euclidien en définissant, pour tout couple $x \in E$, $y \in E$, le produit scalaire

$$(x \mid y) = \langle x, A^{-1}(y) \rangle = \langle A^{-1}(x), y \rangle.$$

Si l'on pose

$$q'' = \sum_i q''_i e^i \in E^* \qquad \text{et} \qquad u_\alpha = \sum_i u^i_\alpha e_i \in E,$$

les équations de Lagrange s'écrivent sous la forme d'une égalité dans E (où z désigne une fonction connue de q, q', t)

$$A(q'') = z + \sum_{\alpha \in I} \lambda_\alpha u_\alpha.$$

D'autre part, en notant s_α une fonction connue de q, q', t, on a

$$\frac{d^2 f_\alpha}{dt^2} = - s_\alpha + \sum_i u_\alpha^i q_i''$$

de sorte que (1) et (3) assujettissent $q''(t_0^+)$ aux inégalités

$$(4) \qquad \langle u_\alpha, q'' \rangle - s_\alpha \geqq 0 \qquad (\forall \alpha \in \mathrm{I})$$

et la loi (2) implique que, *pour chaque* α, *un au moins des deux nombres* λ_α *et* $\langle u_\alpha, q'' \rangle - s_\alpha$ *est nul.* On fait le changement d'inconnue $\mathrm{A}(q'') = x \in \mathrm{E}$ et le problème se formule comme suit :

(P) *Trouver* $x \in \mathrm{E}$ *et une famille de nombres* $(\lambda_\alpha)_{\alpha\in\mathrm{I}}$ *tels que*

$$x = z + \sum_{\alpha\in\mathrm{I}} \lambda_\alpha u_\alpha$$

$$(u_\alpha \mid x) - s_\alpha \geqq 0, \qquad \lambda_\alpha \geqq 0, \qquad \lambda_\alpha[(u_\alpha \mid x) - s_\alpha] = 0.$$

Montrons que, *quelles que soient les données* $z \in \mathrm{E}$, $u_\alpha \in \mathrm{E}$, $s_\alpha \in \mathbf{R}$ *ce problème admet une unique solution* x *qui est, dans l'espace euclidien* E, *la projection de* z *sur l'ensemble convexe fermé :*

$$\mathrm{C} = \{ \xi \in \mathrm{E} / \forall \alpha \in \mathrm{I}, (u_\alpha \mid \xi) - s_\alpha \geqq 0 \}$$

[non vide, puisque les inégalités (1) sont supposées compatibles].

1° Soit une solution de (P) et ξ quelconque dans C; on a

$$(z - x \mid \xi - x) = \left(- \sum_{\alpha\in\mathrm{I}} \lambda_\alpha u_\alpha \mid \xi - x \right) = - \sum_{\alpha\in\mathrm{I}} \lambda_\alpha [(u_\alpha \mid \xi) - s_\alpha] \leqq 0.$$

On sait que cette inégalité caractérise x comme égal à $\mathrm{proj}_\mathrm{C}\, z$.

2° Réciproquement, soit

$$x = \mathrm{proj}_\mathrm{C}\, z \qquad \text{et} \qquad \mathrm{J} = \{ \alpha \in \mathrm{I} / (u_\alpha \mid x) - s_\alpha = 0 \}$$

(ensemble peut-être vide), c'est-à-dire que

$$\alpha \notin \mathrm{J} \Rightarrow (u_\alpha \mid x) - s_\alpha > 0.$$

Les fonctions $\xi \to (u_\alpha \mid \xi) - s_\alpha$ étant continues, il existe alors V, voisinage de zéro dans E, tel que

$$\alpha \notin \mathrm{J}, \quad \xi - x \in \mathrm{V} \Rightarrow (u_\alpha \mid \xi) - s_\alpha > 0.$$

On a donc la suite d'implications

$$\xi - x \in \mathrm{V}, \quad \inf_{\alpha\in\mathrm{J}} (u_\alpha \mid \xi - x) \geqq 0 \Rightarrow \inf_{\alpha\in\mathrm{I}} [(u_\alpha \mid \xi) - s_\alpha] \geqq 0$$
$$\Rightarrow \xi \in \mathrm{C} \Rightarrow (z - x \mid \xi - x) \leqq 0.$$

Finalement, en posant $k(\xi - x) = v$, avec $k > 0$ arbitraire, de sorte que v parcourt E entier lorsque $\xi - x$ parcourt V, on a

$$\sup_{\alpha\in J}(-u_\alpha \mid v) \leqq 0 \quad \Rightarrow \quad (z - x \mid v) \leqq 0.$$

Donc $z - x$ appartient à l'enveloppe conique convexe des $(-u_\alpha)_{\alpha\in J}$, c'est-à-dire que pour chaque $\alpha \in J$ il existe $\lambda_\alpha \geqq 0$ tel que

$$z - x = -\sum_{\alpha\in J} \lambda_\alpha u_\alpha$$

(soit o si J est vide).

En prenant, d'autre part, $\lambda_\alpha = 0$ si $\alpha \notin J$, on construit bien une solution du problème (P).

Cette interprétation extrémale du problème signifie que le principe de moindre contrainte de Gauss s'applique aux liaisons unilatérales.

En effet, dans le cas classique d'un système à liaisons toutes bilatérales, sans frottement, le principe de Gauss peut s'énoncer sous la forme suivante : la configuration et l'état de vitesse d'un système $\mathcal{S}$ étant donnés à un certain instant, l'état d'accélération consécutif est, parmi tous les états d'accélération cinématiquement compatibles avec ces données et avec les liaisons, celui qui confère son minimum à la « fonction d'Appell » :

$$G = \frac{1}{2}\int_{\mathcal{S}} \mathbf{\Gamma}^2\, dm - \int_{\mathcal{S}} \mathbf{\Gamma}.d\mathbf{F}$$

($\mathbf{\Gamma}$ désigne l'accélération de l'élément générique du système; *dm* est la mesure *masse*, définie sur $\mathcal{S}$, tandis que la mesure vectorielle $d\mathbf{F}$ représente les *forces actives* appliquées au système $\mathcal{S}$).

Pour un mouvement défini par une évolution quelconque des q_i, la fonction d'Appell du système de tout à l'heure a l'expression

$$G = \frac{1}{2}\sum_{i,k} a^{ik} q''_i q''_k - \sum_i z^i q''_i + K$$
$$= \frac{1}{2}(x \mid x) - (z \mid x) + K = \frac{1}{2}(x - z \mid x - z) - \frac{1}{2}(z \mid z) + K,$$

où K ne dépend pas de q'' et où $x = A(q'')$. Minimer cette expression sur l'ensemble des q'' respectant les inégalités (4) revient bien à prendre pour x, dans E, le point de C le plus proche de z.

Le calcul effectif de q'' relève alors des techniques de la *programmation quadratique* ([2]).

Mentionnons, d'autre part, qu'un théorème de dualité, publié précédemment ([3]) permettrait, indépendemment du calcul de q'', une caractérisation extrémale de la *réaction* $\sum_{\alpha\in I} \lambda_\alpha u_\alpha$. Enfin, les liaisons unilatérales dans un *milieu continu* peuvent s'étudier dans le même esprit ([4]).

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) *Cf.* E. Delassus, *Ann. Sc. Éc. Norm. Sup.*, 34, 1917, p. 95-179. Un exposé plus concis de la méthode de Delassus se trouve dans G. Bouligand, *Compléments et exercices sur la Mécanique des Solides*, ou dans les dernières éditions du *Précis de Mécanique rationnelle* du même Auteur.

(2) *Cf.* C. Berge et A. Ghouila-Houri, *Programmes, jeux et réseaux de transport*, Dunod, Paris, 1962, p. 91.

(3) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2897.

(4) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 238.

(*Faculté des Sciences, Montpellier.*)

THÉORIE DE L'ÉLASTICITÉ. — *Calcul des coques de révolution chargées axisymétriquement et s'appuyant sur un massif élastique.* Note (*) de M. **Séverin Casacci**, présentée par M. Henri Villat.

Hypothèses et notations. — La réaction du massif en un point sera supposée proportionnelle à la déformation normale w en ce point. Si ρ est le module de la fondation, p la pression agissant sur la coque, l'effort normal unitaire F_n appliqué à la coque s'exprime par $F_n = p - \rho w$. Dans les équations, y représente la déformation angulaire, v la déformation tangentielle, $z = r_0 (N \sin\varphi - Q \cos\varphi)$ l'effort axial par radian, N et Q les efforts unitaires normal et de cisaillement, $x = r_2 Q$. φ désigne la colatitude d'un point de la coque. r_1, r_2 représentent les deux rayons principaux de courbure et r_0 le rayon d'un parallèle.

Équations de base. — Elles peuvent se mettre sous la forme d'un système de quatre équations différentielles du deuxième ordre comportant les quatre fonctions inconnues x, y, z et v :

$$\begin{aligned}
L_1(x) &= y r_1 \sin\varphi + \frac{\rho v}{f^2}\left(r_2^2 \sin\varphi - \frac{Ee}{f^2}\frac{dr_2^2}{d\varphi}\cos\varphi\right) \\
&\quad + \frac{z}{f^2 \sin\varphi}\left[\frac{d}{d\varphi}\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + \left(\frac{r_1}{r_2} - \frac{r_2}{r_1}\right)\operatorname{cotg}\varphi - \frac{\rho(r_2 + \nu r_1)}{r_1 f^2}\frac{dr_2^2}{d\varphi}\right] \\
&\quad + (1+\nu)\, x \frac{d}{d\varphi}\left(\frac{\cos\varphi}{f^2}\right) + \frac{\sin\varphi}{f^2}\left[\frac{\rho p}{2 f^2}\frac{dr_2^4}{d\varphi} - \frac{d}{d\varphi}(p r_2^2)\right],
\end{aligned}$$

$$L_2(y) = -(1-\nu)\, y r_1 \sin\varphi - \frac{x r_1}{D}\sin\varphi,$$

$$L_3(z) = -\rho y r_1 - \rho v + \frac{dp}{d\varphi},$$

$$\begin{aligned}
L_2\left(\frac{v}{g}\right) &= \frac{v}{g}\left\{-\left(1 + \frac{r_2}{r_1}\right)\sin\varphi + \frac{g'}{g}\left[2\nu\cos\varphi - \frac{d}{d\varphi}\left[\frac{r_0}{r_1}\right]\right] + \frac{r_0}{r_1}\left[\left[\frac{g'}{g}\right]^2 - \left[\frac{g'}{g}\right]'\right]\right\} \\
&\quad - \frac{x}{g}\frac{1-\nu^2}{Ee}\left(\sin\varphi + \frac{2g'}{g}\cos\varphi\right) - \frac{y}{g}(r_2 + \nu r_1)\sin\varphi - \frac{z}{\sin\varphi}\frac{1-\nu^2}{Ee}\frac{2g'}{g^2}.
\end{aligned}$$

Les fonctions $f^2(\varphi)$ et $g(\varphi)$ se définissent par

$$f^2 = Ee + \rho r_2^2 \qquad \text{et} \qquad g = \frac{1}{2}\int \frac{1}{\dfrac{1}{r_1} + \dfrac{\nu}{r_2}}\frac{d}{d\varphi}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) d\varphi$$

et les opérateurs $L_1(.)$ $L_2(.)$ $L_3(.)$ par

$$L_1(.) = \frac{d}{d\varphi}\,\frac{\dfrac{r_0}{r_1}}{f^2}\,\frac{d(.)}{d\varphi} - \left[\frac{r_1}{r_2}\operatorname{cotg}^2\varphi + 1 + \frac{\rho\operatorname{cotg}\varphi}{f^2}\frac{dr_2^2}{d\varphi}\right]\frac{(.)\sin\varphi}{f^2},$$

$$L_2(.) = \frac{d}{d\varphi}\,\frac{r_0}{r_1}\,\frac{d(.)}{d\varphi} - \left(\frac{r_1}{r_2}\operatorname{cotg}^2\varphi + 1\right)(.)\sin\varphi,$$

$$L_3(.) = \frac{d}{d\varphi}\,\frac{1}{r_0 r_1 \cos\varphi}\,\frac{d(.)}{d\varphi}.$$

Résolution. — Il est en général possible de transformer le système de base en un système de quatre équations intégrales de Fredholm. Les noyaux K_{ij} des équations intégrales se construisent à l'aide des solutions particulières des équations $L_1(h) = 0$, $L_2(h) = 0$ et $L_3(h) = 0$ qui s'expriment respectivement par

$$h_{11} = \frac{1}{r_0} \quad \text{et} \quad h_{12} = \frac{1}{r_0}\int f^2 r_0 r_1 \, d\varphi,$$
$$h_{21} = \frac{1}{r_0} \quad \text{et} \quad h_{22} = \frac{1}{r_0}\int r_0 r_1 \, d\varphi,$$
$$h_{31} = \text{Cte} \quad \text{et} \quad h_{32} = r_0^2.$$

On suppose connues toutes les valeurs x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2 et ν_1, ν_2 des fonctions sur les deux parallèles qui limitent la coque. Les conditions aux limites qui s'expriment en général par des relations linéaires entre les fonctions inconnues x, y, z, ν et leurs dérivées premières, permettent de calculer les valeurs $x_1\, x_2$, $y_1\, y_2$, etc., qui sont effectivement inconnues.

Le système de base de transforme ainsi en

$$x_i = \sum_{=1}^{4} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} K_{ij}(\varphi\alpha)\, x_j(\alpha)\, d\alpha + f_j(\varphi) \qquad (i = 1, 2, 3, 4).$$

où $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$, $x_4 = \nu$ et où $f_j(\varphi)$ sont des fonctions connues.

Coques sphériques. — Le système d'équations de base se réduit à un système de trois équations du deuxième ordre :

$$H x_i = \sum_{j=1}^{3} a_{ij} x_j + f_i,$$

où les a_{ij} sont des constantes, et les f_i des fonctions connues de la variable s, abscisse curviligne d'un point de la génératrice de la coque.

L'opérateur $H(.)$ se définit par

$$H(.) = \frac{d}{ds}(1 - s^2)\frac{d(.)}{ds} - \frac{(.)}{1 - s^2}.$$

Après des changements de variables adéquats, on obtient la solution analytique du système par des développements en série de fonctions propres satisfaisant aux conditions aux limites imposées et solutions de

$$H(x) + \lambda_\mu x = 0 \qquad \text{où la valeur propre} \quad \lambda_\mu = \mu(\mu + 1).$$

Pour les coques sphériques fermées définies par leur seule base $\varphi = \theta$ ces fonctions propres sont les fonctions associées de Legendre $p_\mu^1(s)$. Les μ sont les solutions de l'équation $P_\mu^1(\cos\theta) = 0$.

Coques coniques. — Le système se réduit aussi à un système du sixième ordre qui se transforme en une seule équation intégrale de Fredholm.

Coques cylindriques et plaques circulaires. — Pour les coques cylindriques d'épaisseur variable, le système se réduit à un système du quatrième ordre

qui se transforme en une seule équation intégrale. Il en est de même pour les plaques circulaires d'épaisseur variable. Le cas des plaques circulaires d'épaisseur constante se résout analytiquement.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) M. HETENYI, *Beams on elastic foundation* (*Ann. Arbor*, Univ. of Michigan Press, 1946).

(2) I. M. RABINOVICH, *Structural Mechanics in the U. S. S. R.*, 1917-1957, Pergamon Press, 1960, p. 160 à 190.

(3) V. S. CERNINA, *Iz. Akad. Nauk S. S. S. R., Mekhanika i Machinostroenie*, n° 5, 1962, p. 95 à 101.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la modification temporaire de viscosité des lubrifiants soumis à des contraintes de cisaillement mécanique atteignant* 10^8 dynes/cm². Note (*) de MM. **François Lagarde**, **N. P. Vinh Tuong**, **Robert Courtel** et **Pierre Sorin**, présentée par M. Albert Caquot.

La mesure pendant un choc de l'épaisseur du film d'huile et la comparaison avec les épaisseurs calculées, permettent de conclure à une diminution de viscosité au cours du choc due aux contraintes de cisaillement réalisées (10^8 dynes/cm²). Ce comportement non newtonien est décelé, à ces taux de cisaillement très élevés, même pour les huiles minérales les plus fluides.

De nombreux auteurs ont étudié théoriquement et expérimentalement la variation temporaire de la viscosité des lubrifiants liquides soumis à des taux de cisaillement élevés.

Sur le plan théorique, H. Eyring [1] a établi pour la viscosité dynamique μ la formule

$$\mu = \frac{K\tau}{\operatorname{sh}\frac{\tau\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT}},$$

où K est une constante, τ la contrainte de cisaillement, λ_2, λ_3, λ des longueurs de l'ordre de grandeur des dimensions des molécules et dont la valeur exacte dépend de leur orientation relative dans le plan de cisaillement, k la constante de Boltzmann et T la température absolue. Cette formule montre que μ est indépendant de τ (comportement newtonien) tant que $(\tau\lambda_2\lambda_3\lambda/2) \ll kT$ et qu'en contre-partie, la viscosité diminue avec le cisaillement lorsque celui-ci atteint une valeur suffisamment grande, cette valeur étant d'autant plus élevée que la molécule du lubrifiant est plus petite.

Les mesures de viscosité antérieurement effectuées par diverses méthodes ont confirmé l'existence de cet effet à température ambiante pour des

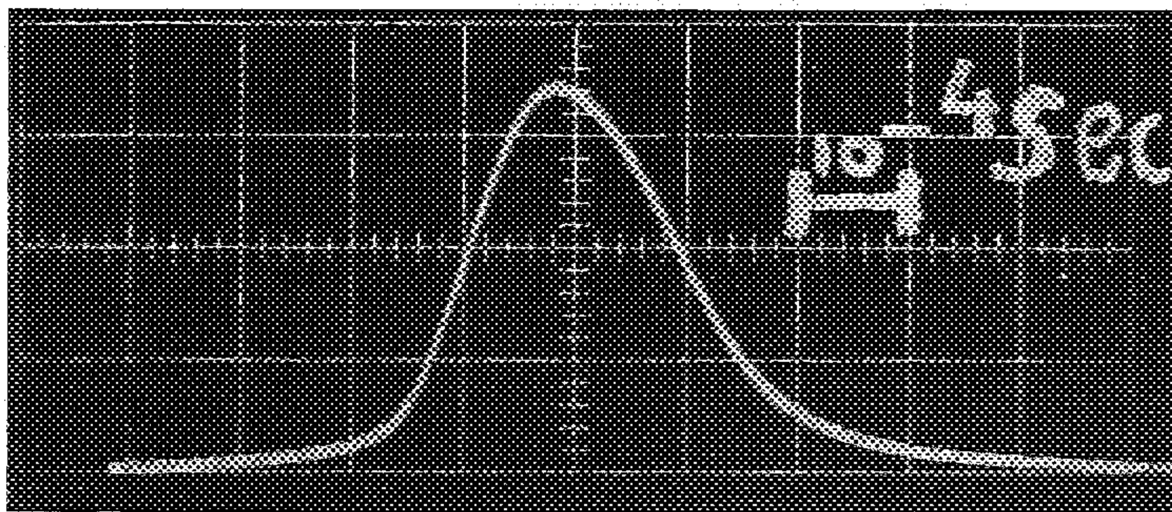


Fig. 1. — Enregistrement en fonction du temps de la capacité du film d'huile soumis à un choc.

lubrifiants de viscosité supérieure à 15 P (ce qui correspond *grosso modo* à un résidu sous vide sans addition de polymère) dans le cas de cisaillement atteignant 10^5 dynes/cm².

Il a paru intéressant de rechercher si un tel effet pouvait être mis en évidence dans le cas d'huiles de viscosité plus faible que le résidu sous vide lorsque les contraintes moyennes de cisaillement sont de l'ordre de 10^8 dynes/cm², valeur nettement plus grande que celles précédemment réalisées et correspondant à des vitesses de déformation de 10^6 à 10^8 sec^{-1} (selon la viscosité du lubrifiant).

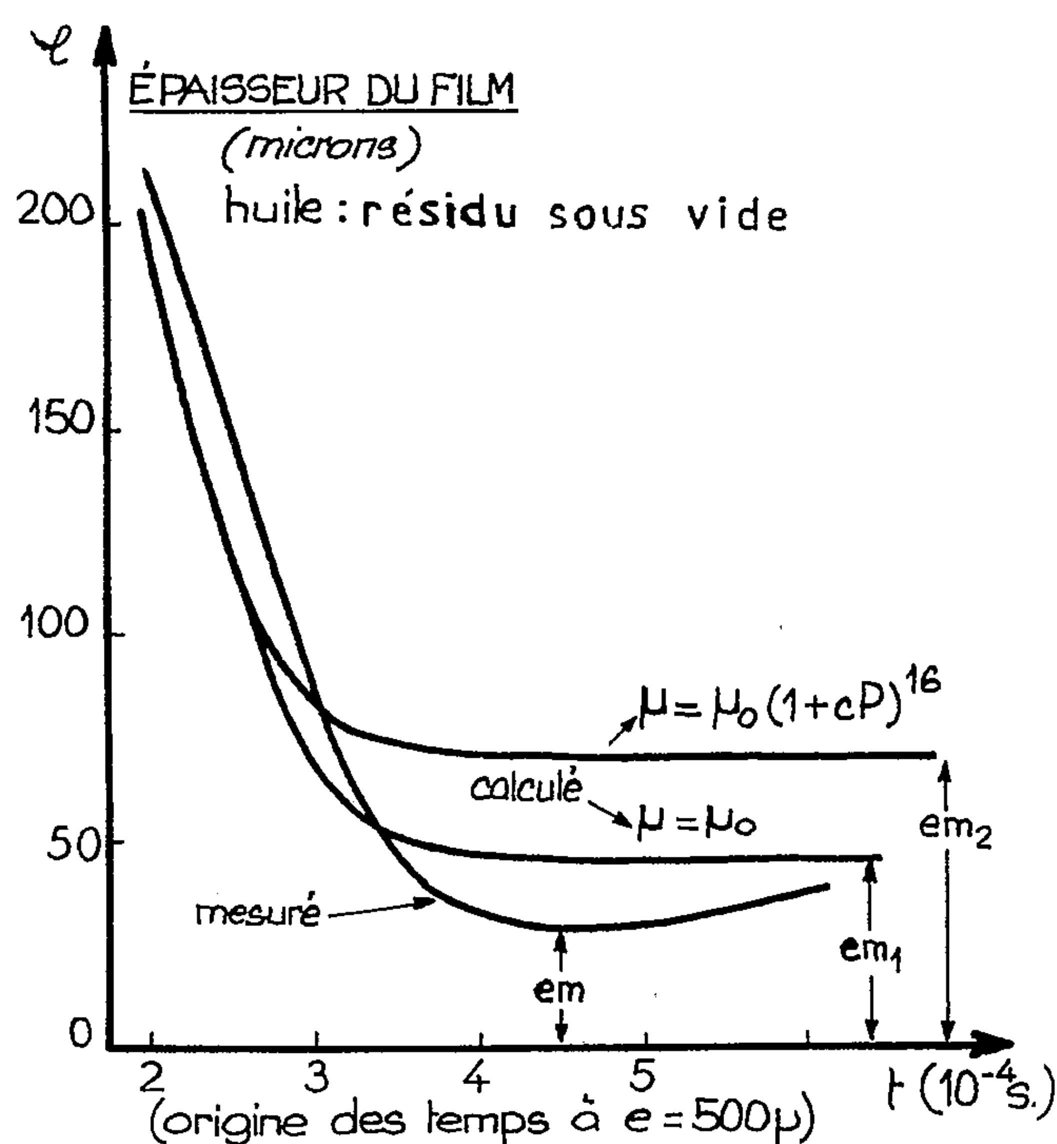


Fig. 2.

Des expériences de Charron [2] avaient déjà montré que la viscosité des huiles lourdes diminue notablement dans des conditions de choc, tandis que celle de la glycérine est beaucoup moins affectée. On a repris la mesure de l'épaisseur du film lubrifiant soumis à un choc, une méthode nouvelle ayant été mise au point à cette occasion.

1. *Dispositif expérimental.* — En réalisant un choc entre une bille d'acier supportée par un pendule d'axe horizontal, et une plaque portant une empreinte de dimensions correspondant exactement à celles de la bille, et remplie de lubrifiant, on réalise un écoulement entre surfaces parallèles. Par application des lois de l'hydrodynamique, on peut calculer exactement la variation $e(t, \mu)$ de l'épaisseur du film en fonction du temps et de la viscosité du lubrifiant dans les hypothèses suivantes :

a. μ = Cte (hypothèse simplifiée) : soit la valeur em_1;

b. $\mu = \mu_0 (1 + cp)^{16}$ (hypothèse prenant en considération la variation de viscosité avec la pression p dans le film et donnant des résultats pratiquement identiques, à quelques pour-cent près, à l'expression plus classique $\mu = \mu_0 e^{\alpha p}$) : soit la valeur em_2.

On a comparé ces valeurs aux valeurs *em* qu'on peut déduire de l'enregistrement de la variation de capacité C du film pendant le choc. On a $C = Cte/e$ et l'étalonnage de l'appareil se fait facilement pour chaque lubrifiant avec un comparateur.

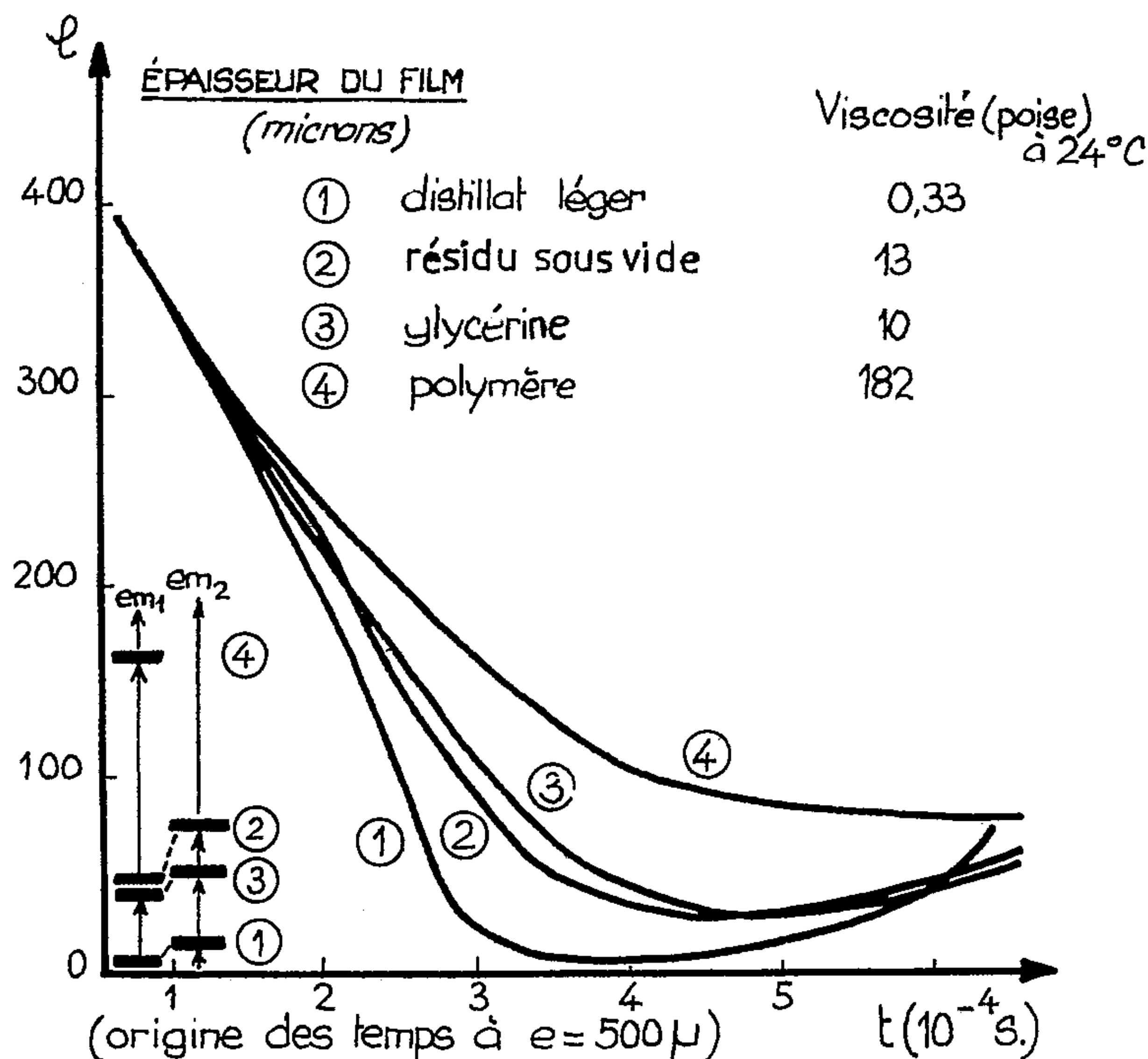


Fig. 3.

2. *Résultats.* — La figure 1 donne un exemple d'enregistrement de la capacité du film.

La figure 2 montre le résultat des calculs et des mesures expérimentales dans le cas d'un résidu sous vide paraffinique.

La figure 3 donne le résultat des mesures effectuées pour un lubrifiant léger, de même famille que le résidu sous vide, pour un polymère de masse moléculaire 560 000 et pour la glycérine prise comme témoin.

Sont également portées le long de l'axe des ordonnées les épaisseurs em_1 et em_2 calculées.

3. *Discussion.* — Par comparaison des valeurs *em*, em_1 et em_2 (*fig.* 3), on constate que la viscosité pendant le choc est dans tous les cas inférieure à la valeur considérée en tenant compte seulement de ses variations avec la pression, et même, sauf pour le distillat le plus léger (0,33 P), inférieure à la viscosité initiale. Ces effets sont d'autant plus marqués que l'huile

est plus visqueuse et que la molécule est plus grosse. La glycérine, dont la molécule a une forme ramassée, donne un effet beaucoup moins marqué.

Ces résultats ne peuvent s'expliquer par une augmentation de température pendant le choc : le calcul montre que cette dernière, en admettant un choc adiabatique, serait de l'ordre de quelques degrés et d'autant plus importante que l'huile est plus fluide (que le film est plus mince), ce qui est contraire à l'effet observé. D'autre part, la prise en considération de la compressibilité conduit à des variations d'épaisseurs trop faibles également.

Il s'agit donc bien d'une conséquence d'orientations moléculaires temporaires sous l'effet de cisaillements mécaniques élevés. A ce point de vue, la comparaison des courbes 2 et 3 de la figure 3 est tout à fait significative : au début du choc le résidu sous vide, de viscosité (13 P) supérieure à la glycérine (10 P) donne une épaisseur très légèrement plus forte, mais lorsque l'effet des cisaillements élevés se fait sentir, la glycérine dont la viscosité est peu affectée à cause de la compacité de la molécule, maintient une épaisseur du film plus grande.

Nous pensons que cette méthode, devrait se révéler adaptée à l'étude de certaines propriétés des liquides : grosseur et forme des molécules, et par suite leur état de condensation.

On notera que, dans les expériences ci-dessus, le comportement des huiles est considéré comme purement visqueux et non viscoélastique. Ceci tient à ce que la durée du choc (10^{-3} s) est nettement supérieure aux durées critiques de relaxation qui sont, d'après Forster [3], 10^{-9} à 10^{-11} s pour des huiles et 10^{-6} s pour les polymères.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 4, 1936, p. 283.
(2) F. Charron, *Revue de l'I. F. P.*, 4, nº 1 1949.
(3) E. O. Forster, *Lubrication Engineering*, novembre 1960, p. 523-528.

(*Laboratoire de l'I. S. M. C. M., à Saint-Ouen* et *Laboratoire du C. N. R. S., Bellevue.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur une vérification expérimentale d'une solution de l'équation d'Euler-Tricomi pour l'écoulement critique plan autour d'un profil d'aile.* Note (*) de MM. **Nguyen Van Quy**, **Gérard Gontier** et **André Martinot-Lagarde**, présentée par M. Joseph Kampé de Fériet.

Étude en soufflerie de l'écoulement plan autour d'un profil d'aile mince symétrique à incidence nulle, avec vitesse à l'infini égale à la célérité du son. Est vérifiée, dès que la distance transversale au profil dépasse deux cordes, une solution homogène de l'équation d'Euler-Tricomi, au sujet de la frontière transsonique, de la ligne des cols et de la ligne de choc pour son côté amont.

1. Soit l'équation d'Euler-Tricomi utilisée par Frankl [1] comme équation approchée des écoulements transsoniques, plans, permanents, sans viscosité, d'un gaz parfait, Avec les notations de Landau [4], on a

$$(1)\qquad |\eta| \ll 1, \qquad \frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2} - \eta\frac{\partial^2\Phi}{\partial\theta^2} = 0;$$

Frankl considère les solutions homogènes de la forme

$$(2)\qquad \Phi\,\theta^{\frac{2}{3}} = f\left(\frac{\eta^3}{\theta^2}\right)$$

représentant asymptotiquement au loin l'écoulement autour d'un profil d'aile quand, à l'infini, la vitesse est égale à la célérité du son ($U_\infty = U_k$) (écoulement dit ici « critique »).

Landau montre que pour la ligne sonique A, la frontière transsonique B, la ligne des cols C, et la ligne de choc D de son côté amont, on a

$$(3)\qquad \eta\left(\frac{y}{a}\right)^{\frac{2}{5}} = s^{\frac{1}{5}}(s-1),$$

$$(4)\qquad \theta\left(\frac{y}{a}\right)^{\frac{3}{5}} = s^{\frac{1}{5}}\left(1-\frac{2}{3}s\right),$$

$$(5)\qquad \frac{x}{a}\left(\frac{y}{a}\right)^{-\frac{4}{5}} = s^{-\frac{2}{5}}\left(s-\frac{1}{2}\right):$$

Φ, transformée de Legendre du potentiel des vitesses; Ox, axe parallèle à la vitesse au loin; θ, angle de la vitesse locale avec Ox; U, module de cette vitesse;

$$\eta = (\gamma+1)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{U}{U_k}-1\right);$$

a, une longueur constante; γ, le rapport des chaleurs spécifiques du gaz; s vaut, sur chaque ligne A, B, C, D, respectivement 1, 4/3, 3/2 et 2,78.

2. Par des expériences faites dans une soufflerie [5] sur un profil lenticulaire (épaisseur $e = 2$ mm, corde $l = 20$ mm) à incidence nulle, nous montrons que ces formules s'appliquent déjà approximativement à partir de distances transversales de l'ordre de grandeur de la corde l. Du fait

que le profil essayé a des dimensions non infiniment petites par rapport au domaine exploré, nous nous sommes permis de choisir une origine *pour chaque ligne remarquable*; (5) est remplacé par

$$(6) \qquad |x_0| \sim l, \qquad \frac{x - x_0}{a}\left(\frac{y}{a}\right)^{-\frac{4}{5}} = s^{-\frac{2}{5}}\left(s - \frac{1}{2}\right).$$

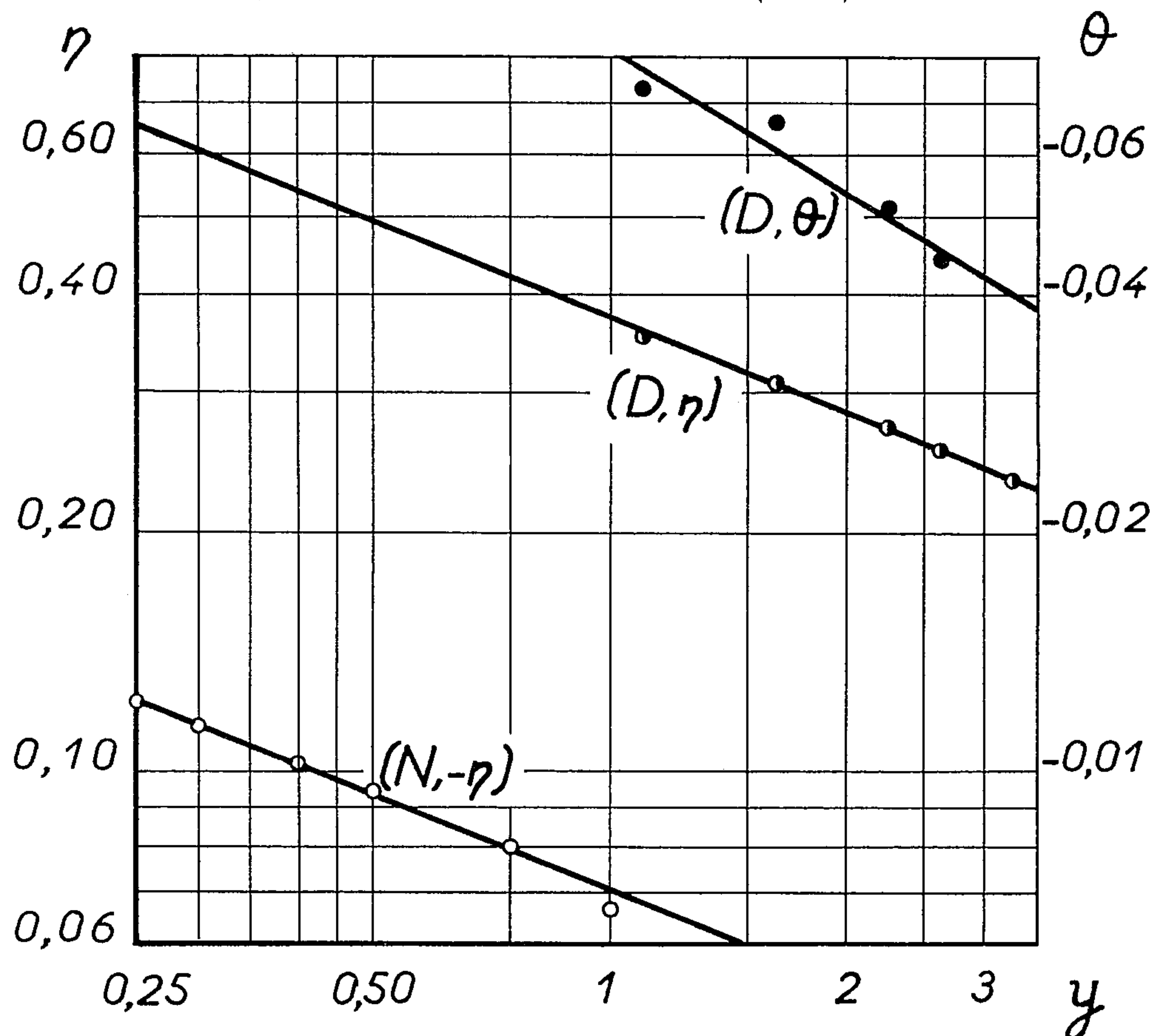


Fig. 1.

Les longueurs, x, y, x_0, a, seront mesurées avec la corde pour unité; l'origine est prise au bord d'attaque du profil.

3. Le champ du nombre de Mach M a été déterminé par mesures de pression le long d'une paroi latérale de la veine. La ligne de choc a été repérée grâce au dépôt de poussière sur les parois latérales de la veine [5]; ce procédé a été contrôlé par strioscopie dans le cas d'un solide de section circulaire.

4. Nous avons cherché à déterminer, pour le paramètre x_0, la valeur x_{0N} telle que (3) soit vérifiée sur la ligne N définie par $s = 1/2$; en même temps se trouve déterminée la valeur de la constante a.

La vérification la meilleure a été obtenue pour $x_{0N} = 0$: on a trouvé en fait $\eta\, y^{2/5} = -0{,}070$ pour $y > 0{,}25$ (*fig.* 1 en coordonnées logarithmiques, courbe N, $-\eta$); d'où $a = 0{,}0107$.

Ces valeurs de x_{0N} et de a sont en bon accord avec celles que nous tirons de l'examen de la ligne de choc : les lignes isomach obtenues par mesures de pression sont sensiblement rectilignes en amont du choc jusqu'à environ une distance 0,2 de celui-ci; nous les avons prolongées en ligne droite pour obtenir la répartition de η le long de la ligne de choc, côté amont. La relation

$$\eta y^{\frac{2}{5}} = C^{te}$$

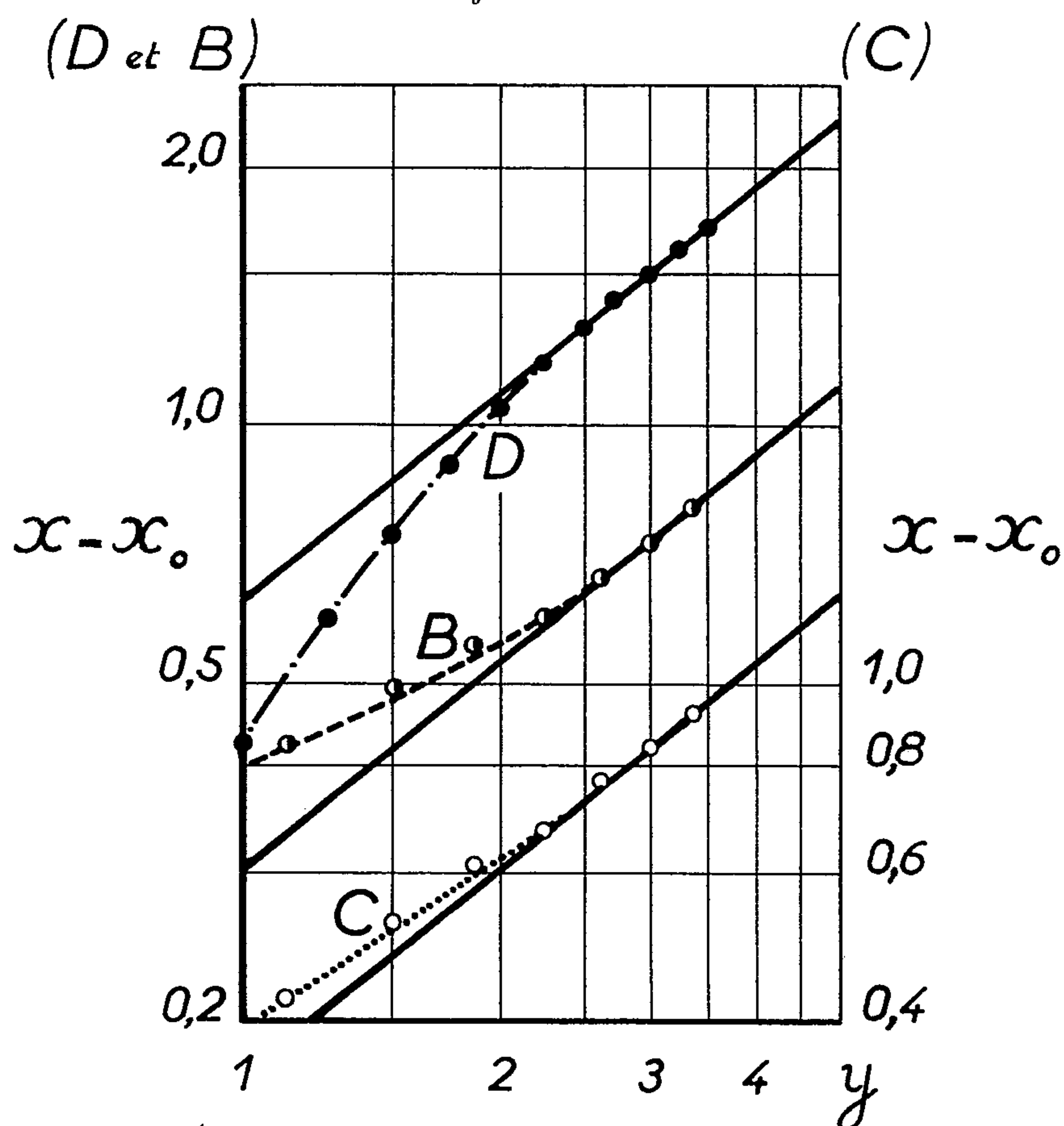


Fig. 2.

a été vérifiée pour $y > 1$ (*fig.* 1, courbe D, η). De la valeur 0,377 de la constante on tire $a = 0{,}0124$. Cette nouvelle valeur de a, portée dans (3), conduit, pour représenter de nouveau une ligne N (où $s = 1/2$) à une valeur de x_{0N} très voisine de 0, soit — 0,03. Pour simplifier, nous avons adopté

$$x_{0N} = 0, \qquad \text{d'où} \qquad a = 0{,}0107.$$

5. Pour la ligne de choc D, la relation (6) se vérifie avec

$$x_0 = x_{0D} = 1{,}37 \qquad \text{pour} \quad y > 2{,}25$$

(*fig.* 2 en coordonnées logarithmiques, courbe D).

6. Pour déterminer la frontière transsonique et la ligne des cols, nous avons dû imaginer un procédé indirect. Des mesures de pression, on déduit η en fonction de x et de y. Admettant que (3) est valable pour la frontière transsonique B et la ligne des cols C, on a, le long de chacune de ces lignes, η en fonction de y. L'élimination de η fournit l'équation $x = f(y)$ de chaque ligne. Ce procédé n'est pas utilisable pour la ligne sonique, car (3) est alors une identité.

Les points obtenus sont portés sur la figure 2; les résultats sont représentables par (6) pour $y > 2,25$, avec

$$x_0 = x_{0B} = 0,225 \qquad \text{et} \qquad x_0 = x_{0C} = 0,325.$$

7. Nous avons enfin cherché un moyen de mesurer θ pour vérifier (4), du moins sur une portion de la ligne de choc.

Les observations strioscopiques font apparaître des caractéristiques sensiblement rectilignes dans le domaine $\mathcal{D}$, où $M \geq 1,22$; cela nous a fait penser à un écoulement par ondes simples. Cependant, l'un n'entraîne pas l'autre, car le vecteur vitesse peut varier notablement le long d'une caractéristique à direction sensiblement constante, en particulier au voisinage de $M = 1,58$.

Mais, dans ce domaine $\mathcal{D}$, l'expérience donne des lignes isomach elles aussi sensiblement rectilignes. De plus, nous avons remarqué que chaque ligne isomach y rencontre le profil sous un angle voisin de l'angle de Mach. Ainsi, caractéristiques et lignes isomach y sont sensiblement confondues près du profil; puisque ce sont des droites, nous avons extrapolé en posant qu'elles sont confondues sur toute leur longueur, jusqu'au choc. Les lignes isomach seraient alors des isoclines du champ des vitesses et il serait possible de déterminer l'angle θ le long du choc, côté amont, à partir des tangentes au profil d'aile.

Entre les points obtenus (*fig.* 1, courbe D, θ) pour $1,1 < y < 2,6$, on peut faire passer une droite de pente $-3/5$, en accord avec (4); mais de cette droite on déduirait pour a une valeur trop petite, environ 0,005.

8. Puisqu'il s'agissait de vérifier des relations en principe valables au loin, on ne pouvait s'attendre à obtenir en soufflerie une grande précision. Cependant, nos expériences fournissent une vérification des équations (3) et (6) quand la distance transversale au profil dépasse deux cordes.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) F. I. FRANKL, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 57, n° 7, 1947; Traduction ONERA, n° 1100, p. 3-5.

(2) P. GERMAIN, *La Recherche Aéronautique*, n° 22, 1951, p. 8-20.

(3) G. GONTIER, *P. S. T. du Ministère de l'Air*, n° 367, 1960, p. 174-175.

(4) L. D. LANDAU et E. M. LIFSHITZ, *Fluid Mechanics*, Moscou; Traduction Pergamon Press, 1959, p. 430-433, 436-445, 446-451.

(5) A. MARTINOT-LAGARDE, G. GONTIER et NGUYEN VAN QUY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3449.

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Étude théorique du mouvement oscillatoire libre entre deux plans verticaux parallèles et indéfinis d'une colonne de liquide pesant, visqueux et électroconducteur, en présence d'un champ magnétique.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse**, **Yves Poirier** et **Charles Vivès**, transmise par M. Charles Camichel.

Étude théorique des oscillations libres entre deux plans verticaux parallèles et indéfinis, d'une colonne de liquide pesant, visqueux et électroconducteur soumise à un champ magnétique normal aux plans. Paramètres fondamentaux. Courbes théoriques pour quelques valeurs de ces paramètres.

La présente Note se propose l'étude théorique du mouvement oscillatoire libre d'une colonne de liquide, pesant, visqueux et électroconducteur. Ce mouvement est supposé s'effectuer entre deux plans verticaux, parallèles, indéfinis, séparés par une distance $2h$, et en présence d'un champ magnétique uniforme H normal aux deux plans. Expérimentalement, ceci pourrait être réalisé à l'aide d'un tube en U à branches verticales, dont la section droite serait un rectangle de longueur très grande par rapport à sa largeur $2h$.

Si l'on désigne par l la longueur de la colonne oscillante verticale et par x l'abscisse d'un point d'une section droite de l'écoulement comptée sur un axe $\overrightarrow{Ox}$ perpendiculaire aux plans, à partir d'une origine O fixée à mi-distance des deux plans, l'équation aux dérivées partielles du mouvement s'écrit :

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - \frac{1}{\nu}\frac{\partial v}{\partial t} - \frac{H^2\sigma}{\eta}\left(v - \frac{1}{2h}\int_{-h}^{+h} v\,dx\right) = \frac{1}{\nu}\frac{2g}{l}a, \tag{1}$$

où v représente la vitesse du liquide au point d'abscisse x, a la cote de la surface libre (ménisque) par rapport au plan horizontal défini par la position

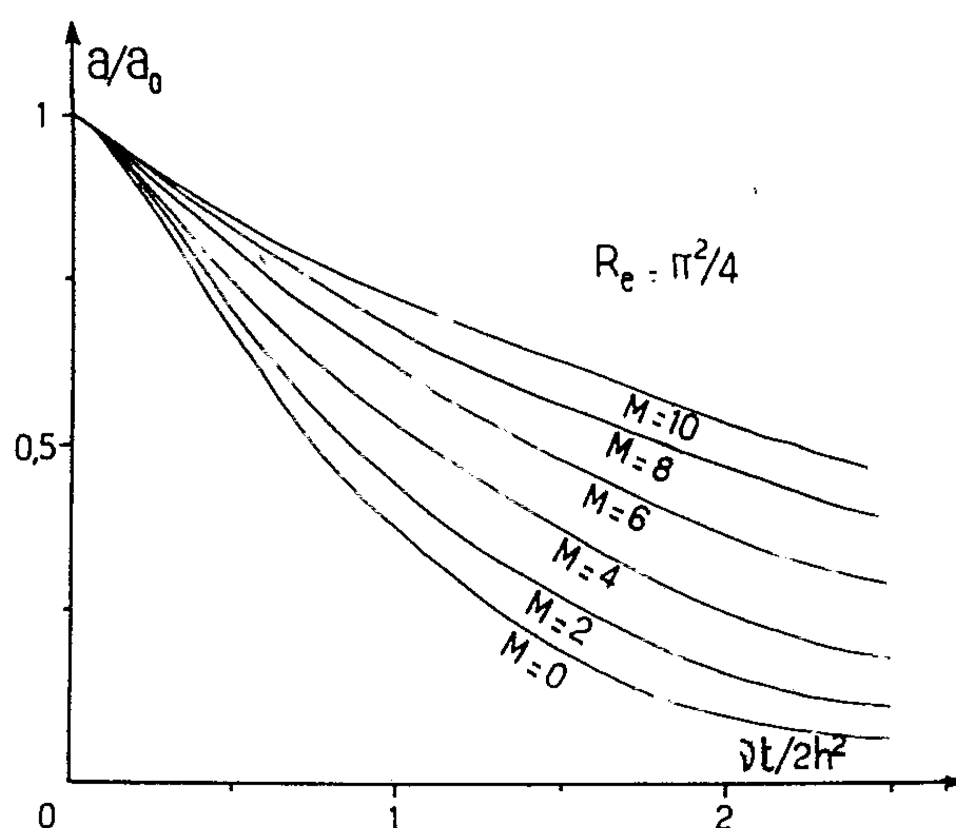


Fig. 1.

d'équilibre de la colonne, ν et η désignant respectivement les coefficients de viscosité cinématique et dynamique du liquide, σ son coefficient de conductivité électrique et g l'accélération de la pesanteur.

L'équation (1) suppose essentiellement que les courants induits, horizontaux et parallèles aux plans limitant l'écoulement, sont répartis de façon à annuler leur intensité moyenne dans une section droite.

Cette équation peut encore s'écrire :

$$(2)\qquad \frac{\partial^3 a}{\partial x^2 \partial t} - \frac{1}{\nu}\frac{\partial^2 a}{\partial t^2} - \frac{H^2\sigma}{\eta}\left(\frac{\partial a}{\partial t} - \frac{1}{2h}\int_{-h}^{+h}\frac{\partial a}{\partial t}\,dx\right) = \frac{1}{\nu}\frac{2g}{l}a$$

puisque, dans le cas du mouvement laminaire on a $v = \partial a/\partial t$.

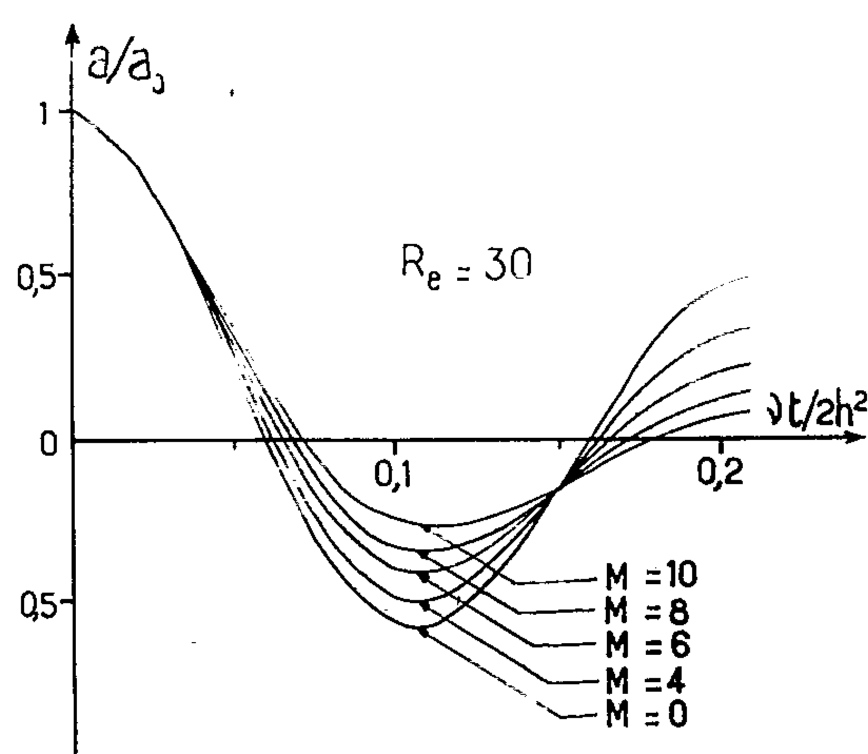


Fig. 2.

Si, en s'inspirant de la méthode d'intégration adoptée par J. Valensi à propos du phénomène évoluant sans champ magnétique ([1]), l'on cherche pour a une solution de la forme

$$a = \sum^{n} \Phi_n(t)\,\Psi_n(x),$$

on est conduit à résoudre l'équation

$$(3)\qquad \Psi''_n - \Psi_n\left(\frac{1}{\nu}\frac{\Phi''_n}{\Phi'_n} + \frac{H^2\sigma}{\eta} + \frac{2g}{\nu l}\frac{\Phi_n}{\Phi'_n}\right) + \frac{H^2\sigma}{\eta}\frac{1}{2h}\int_{-h}^{+h}\Psi_n\,dx = 0,$$

c'est-à-dire d'abord

$$\frac{1}{\nu}\frac{\Phi''_n}{\Phi'_n} + \frac{H^2\sigma}{\eta} + \frac{2g}{\nu l}\frac{\Phi_n}{\Phi'_n} = -\frac{\alpha_n^2}{h}\qquad \left(\frac{\alpha_n^2}{h^2}\ \text{désignant une constante}\right)$$

ou encore

$$\frac{1}{\nu}\Phi''_n + \left(\frac{\alpha_n^2}{h^2} + \frac{H^2\sigma}{\eta}\right)\Phi' + \frac{2g}{\nu l}\Phi = 0,$$

équation dont la solution peut s'écrire sous la forme

$$\Phi_n = e^{-\lambda_n t}(A_n \operatorname{ch}\Omega_n t + B_n \operatorname{sh}\Omega_n t),$$

avec

$$\lambda_n = \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha_n^2}{h^2} + \frac{H^2\sigma}{\eta}\right)\nu \qquad \text{et} \qquad \Omega_n^2 = \lambda_n^2 - \frac{2g}{l}.$$

Les fonctions Ψ_n sont alors solutions de

$$(4) \qquad \Psi_n'' + \frac{\alpha_n^2}{h^2}\Psi + C = 0$$

où C désigne l'intégrale $(H_2\sigma/\eta)(1/2\,h)\int_{-h}^{+h}\Psi_n\,dx$.

Une solution particulière de (4)

$$\Psi_n = \cos\alpha_n\frac{x}{h} - C\frac{h^2}{\alpha_n^2},$$

ajoutée à la solution générale Φ_n fournit celle de l'équation du mouvement :

$$u = \sum_1^{\infty}\left(\cos\alpha_n\frac{x}{h} - C\frac{h^2}{\alpha_n^2}\right)e^{-\lambda_n t}(A_n \operatorname{ch}\Omega_n t + B_n \operatorname{sh}\Omega_n t).$$

D'autre part, l'intégration de l'expression de Ψ_n permet la détermination de la constante C,

$$C = \frac{\alpha_n^2}{h^2}\,\frac{M^2\dfrac{\sin\alpha_n}{\alpha_n}}{\alpha_n^2 + M^2} \qquad \text{avec} \quad M = Hh\left(\frac{\sigma}{\eta}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Si l'on exprime alors la condition aux limites : $v = \partial a/\partial t = 0$ pour $x = \pm h$, on obtient une équation qui permet le calcul des valeurs des α_n :

$$\frac{\operatorname{tg}\alpha_n}{\alpha_n} = 1 + \frac{\alpha_n^2}{M^2}.$$

Par ailleurs la condition initiale $v(x, 0) = 0$ quel que soit x donne la relation

$$B_n = A_n\frac{\lambda_n}{\Omega_n}.$$

La détermination des coefficients A_n s'effectue en exprimant qu'à l'instant initial la surface libre est définie par une cote a_0 arbitraire.

Il vient

$$A_n = \frac{2a_0}{\dfrac{\sin\alpha_n}{\alpha_n}(M^2 + \alpha_n^2)\left[1 - \dfrac{3M^2}{(M^2+\alpha_n^2)^2}\right]}.$$

L'expression finale de la fonction $a(x, t)$ cherchée s'écrit alors

$$(5) \qquad a = a_0\sum_1^{\infty}\frac{2\alpha_n^2}{(M^2+\alpha_n^2)^2\left[1 - \dfrac{3M^2}{(M^2+\alpha_n^2)^2}\right]} \times e^{-(M^2+\alpha_n^2)\frac{\nu t}{2h^2}}\left(\operatorname{ch}\omega_n\frac{\nu t}{2h^2} + \frac{\alpha_n^2+M^2}{\omega_n}\operatorname{sh}\omega_n\frac{\nu t}{2h^2}\right)$$

avec

$$\omega_n = \Omega_n \frac{2h^2}{\nu} \qquad \text{ou encore} \quad \omega_n^2 = (\alpha_n^2 + M^2)^2 - R_e^2$$

si l'on désigne par R_e le nombre $\sqrt{2g/l}\,2h^2/\nu$.

De l'expression (5) il est d'ailleurs possible de déduire celle qui représente la vitesse $\partial a/\partial t$ du ménisque; il vient facilement

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{a_0 \nu}{2h^2} \sum_1^\infty \frac{2\alpha_n^2}{(M^2+\alpha_n^2)^2\left[1 - \frac{3M^2}{(M^2+\alpha_n^2)^2}\right]} e^{-(M^2+\alpha_n^2)\frac{\nu t}{2h^2}} \omega_n \left[1 - \frac{(M^2+\alpha_n^2)^2}{\omega_n^2}\right] \operatorname{sh} \omega_n \frac{\nu t}{2h^2}.$$

L'équation (5) montre que le rapport a/a_0 est sous la dépendance de trois paramètres sans dimensions : R_e analogue à un nombre de Reynolds, M généralement appelé nombre de Hartmann et $\nu t/2h^2$ traduisant l'influence du temps.

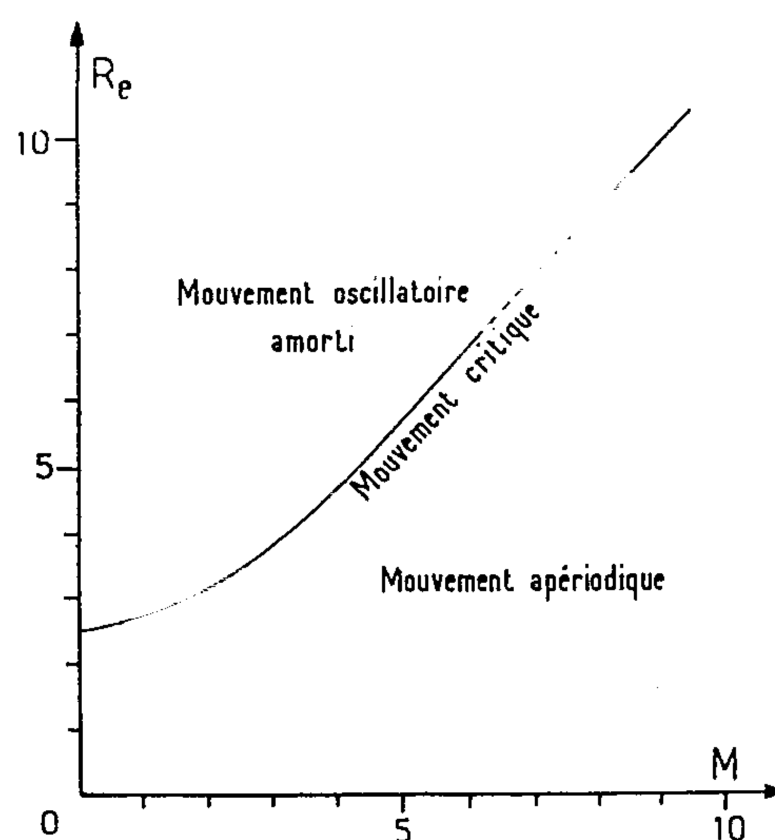


Fig. 3.

Suivant les valeurs respectives de M et de R_e la fonction a/a_0 du paramètre $\nu t/2h^2$ sera périodique ou oscillatoire amortie.

C'est ainsi que les figures 1 et 2 montrent les variations du rapport a/a_0 en fonction de $\nu t/2h^2$ pour deux valeurs de R_e ($\pi^2/4$ et 30) et pour plusieurs valeurs de M comprises entre 0 et 10.

La figure 3 représente la courbe limite $R_e = f(M)$ qui sépare le plan en deux régions, l'une qui correspond à un mouvement purement apériodique, l'autre à un mouvement oscillatoire amorti dont le développement renferme au moins un terme périodique.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) J. VALENSI, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 212, 1948, p. 4 à 11.

(Laboratoire de Physique Industrielle, Faculté des Sciences, Alger.)

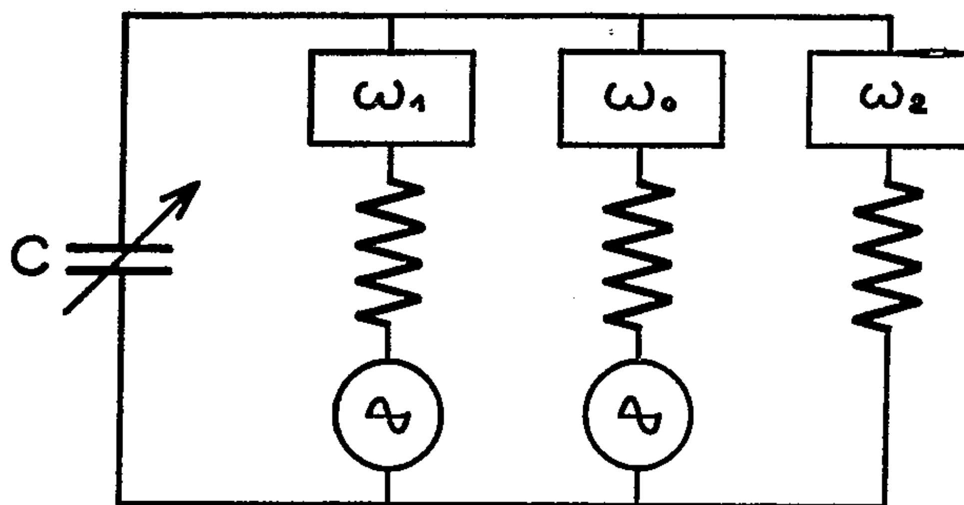
ÉLECTRICITÉ. — *Influence du déphasage de la pompe sur un élément à réactance non linéaire.* Note (*) de Mlle **Colette Lepicard**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur met en évidence la rotation de phase apportée par un élément non linéaire, pompé avec un certain déphasage par rapport au signal; il entrevoit la possibilité de réaliser, d'une manière simple, sur ce principe, des gyrateurs, circulateurs et isolateurs, avec des circuits à constantes localisées.

Si l'on considère un élément à réactance non linéaire (par exemple, une diode polarisée en sens inverse et qui présente alors une capacité non linéaire en fonction de la tension à ses bornes), sa caractéristique de non-linéarité est définie en tension et en charge; elle est univoque :

$$q = f(v).$$

Nous supposerons que cette capacité non linéaire est connectée suivant la figure. Trois circuits externes séparés comprennent une source de fréquence f, une charge passive et un filtre idéal présentant une impédance infinie à toute fréquence autre que celle du générateur de la branche et une impédance nulle à la fréquence de ce générateur.



La première branche fournit la fréquence f_1 de signal.

La seconde branche fournit la fréquence f_0 de pompe.

La troisième branche résonne sur la fréquence $f_2 = f_0 \pm f_1$, idling.

Nous nous placerons dans l'hypothèse des faibles signaux. La tension injectée par la pompe (v_0) sera très nettement supérieure aux tensions signal (V_1) et idling (V_2). L'expression de la tension v aux bornes de la capacité peut donc se réduire à un développement limité autour de v_0; Il en est de même pour l'expression de q :

$$q_0 = f(v_0),$$
$$\partial q = f'(v_0)\, \partial v.$$

D'autre part, l'expression de la capacité présentée par la diode peut aussi être réduite à un développement limité

$$C = C_0 + C_1\, \varepsilon^{j\omega_0 t} + C_1\, \varepsilon^{-j\omega_0 t} + \ldots.$$

Supposons maintenant qu'il existe un déphasage φ entre la tension signal et la tension de pompe, à l'instant t.

La tension signal sera périodique en $(\omega_1 t)$;

» pompe » $(\omega_0 t + \varphi)$;

» idling » $(\omega_0 t \pm \omega_1 t + \varphi)$,

or

$$C = f'(\rho_0).$$

On peut donc écrire les développements et les identifier :

$$\delta\rho = V_1 \varepsilon^{j\omega_1 t} + V_1^* \varepsilon^{-j\omega_1 t} + V_2 \varepsilon^{j(\omega_0 t - \omega_1 t + \varphi)} + V_2^* \varepsilon^{-j(\omega_0 t - \omega_1 t + \varphi)},$$

$$\delta q = Q_1 \varepsilon^{j\omega_1 t} + Q_1^* \varepsilon^{-j\omega_1 t} + Q_2 \varepsilon^{j(\omega_0 t - \omega_1 t + \varphi)} + Q_2^* \varepsilon^{-j(\omega_0 t - \omega_1 t + \varphi)},$$

or :

$$I = j\omega Q.$$

Il vient donc, dans le cas inversant $f_2 = f_0 - f_1$:

$$\begin{bmatrix} I_1 \\ I_2^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} jC_0\omega_1 & jC_1\omega_1\varepsilon^{-j\varphi} \\ -jC_1\omega_2\varepsilon^{j\varphi} & -jC_0\omega_2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} V_1 \\ V_2^* \end{bmatrix}$$

et dans le cas non inversant $f_2 = f_0 + f_1$, on trouverait

$$\begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} jC_0\omega_1 & jC_1\omega_1\varepsilon^{j\varphi} \\ jC_1\omega_2\varepsilon^{-j\varphi} & jC_0\omega_2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \end{bmatrix}.$$

La capacité non linéaire, pompée, est donc équivalente à un quadripôle de la forme

$$\begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_{11} & y_{12} \\ y_{21} & y_{22} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \end{bmatrix},$$

dans lequel les termes y_{12} et y_{21} contiennent un facteur $\varepsilon^{\pm j\varphi}$.

Donc, un déphasage de la pompe par rapport au signal, agit sur les fonctions de transfert du quadripôle équivalent, en y introduisant une rotation de phase égale à $\pm\varphi$ suivant le sens de transmission.

Ce phénomène très important permet déjà d'envisager la possibilité de réaliser des gyrateurs, isolateurs ou circulateurs en moyenne fréquence, avec des circuits à constantes localisées et de façon très simple. Seule, la fréquence, différente dans les deux termes y_{12} et y_{21} empêche que ces termes soient égaux en module. Mais une combinaison de plusieurs cellules en cascade, « up-converter » et « down-converter », servirait à pallier cet inconvénient.

Le couplage gyroscopique obtenu à partir d'éléments à réactance non linéaire, fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(*Laboratoire d'Electronique*, 2, *rue Camichel, Toulouse.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Permittivité complexe de la gomme laque aux très basses fréquences.* Note (*) de M. **Henri Martinot**, transmise par M. Charles Camichel.

La gomme laque présente, dans la gamme de fréquence de 10^{-1} à 10^{-4} Hz, des variations importantes de la constante diélectrique et des pertes analogues à celles qui apparaissent aux fréquences très élevées. Cette propriété est en relation directe avec les phénomènes de polarisation lente mis en évidence par la variation du courant d'absorption en fonction du temps.

La connaissance de la permittivité complexe des matériaux diélectriques aux très basses fréquences présente un double intérêt : sur le plan théorique, tout d'abord, elle permet d'étudier les phénomènes de polarisation lente qui provoquent l'apparition d'un courant d'absorption ou de résorption se prolongeant pendant plusieurs heures et parfois plusieurs jours après que le courant normal de charge ou de décharge se soit éteint. D'autre part, d'un point de vue plus pratique, elle est indispensable pour juger de la validité de la substitution à l'essai traditionnel de tenue à la tension des isolants statoriques des grandes génératrices synchrones, d'un essai à très basse fréquence conduisant sur les différents constituants de l'isolant hétérogène à une répartition des potentiels voisine de celle qui apparaît en marche normale, c'est-à-dire à 50 Hz.

En raison de la valeur trop faible de la pulsation, cette mesure de la permittivité ne peut être effectuée au moyen de ponts d'impédances dont la limite pratique d'emploi se situe autour de 10 Hz. Dans une Note précédente [1], nous avons proposé une méthode basée sur le fait que les valeurs instantanées de la tension appliquée sur l'échantillon et du courant qui traverse ce dernier se prêtent facilement à l'enregistrement par suite de la lenteur de leurs variations.

Si $V = V_m \sin\omega t$ est la tension appliquée sur l'échantillon, le courant qui le traversera sera égal à $I = I_m \sin[\omega t + (\pi/2) - \delta]$ et le cycle d'hystérésis $I = f(V)$ présente donc une forme elliptique qu'on met en évidence au moyen d'un enregistreur du type XY par exemple.

En écrivant la constante diélectrique sous la forme complexe $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$, on montre que pour une éprouvette plane de surface utile S et d'épaisseur e :

$$\varepsilon' = \frac{(I)_0}{\omega V_m \varepsilon_0 \frac{S}{e}}, \qquad \varepsilon'' = \frac{(I)_{\frac{\pi}{2}}}{\omega V_m \varepsilon_0 \frac{S}{e}};$$

$(I)_0$ et $(I)_{\pi/2}$ représentant respectivement les valeurs du courant pour $\omega t = 0$, soit $V = 0$ et $\omega t = \pi/2$ soit $V = V_m$.

Le tableau suivant donne, dans la gamme de fréquences comprises entre 10^{-1} et 10^{-4} Hz, les variations de la permittivité complexe d'un

échantillon de gomme laque obtenue par coulage d'une solution dans l'alcool méthylique, puis évaporation du solvant. La précision relative des mesures est de l'ordre de 2 %.

	f.	ε'.	ε″ apparent.	ε″.
Hz.	50	4,85	0,03	–
10^{-2} Hz.	7,75	6,05	1,84	1,78
	3,86	6,42	1,81	1,68
	2,57	6,64	1,97	1,78
	1,93	6,82	2,34	2,09
	1,54	6,97	2,63	2,31
10^{-3} Hz.	7,87	7,62	4,02	3,39
	5,26	8,45	5,40	4,47
	3,94	8,66	6,75	5,50
	3,08	9,14	7,87	6,31
	1,54	11,66	13,38	10,16
	1,03	13,58	18,84	14,04
10^{-4} Hz.	7,67	15,84	23,31	16,84
	6,14	17,76	27,07	19,04
	3,16	26,16	47,82	27,21
	2,10	33,78	57,71	34,27
	1,58	42,98	72,55	39,58

Les valeurs de ε″ apparent tiennent compte d'une part de l'énergie dépensée par le phénomène qui provoque la variation de ε′ et d'autre part de la conduction du matériau. En mesurant le courant de conduction sous une tension continue égale à la valeur maximale de la tension alternative, et en retranchant cette grandeur de $(I)_{\pi/2}$ il est possible de connaître les pertes dues uniquement au phénomène d'absorption. Les valeurs correspondantes dans le tableau sont portées dans la ligne ε″.

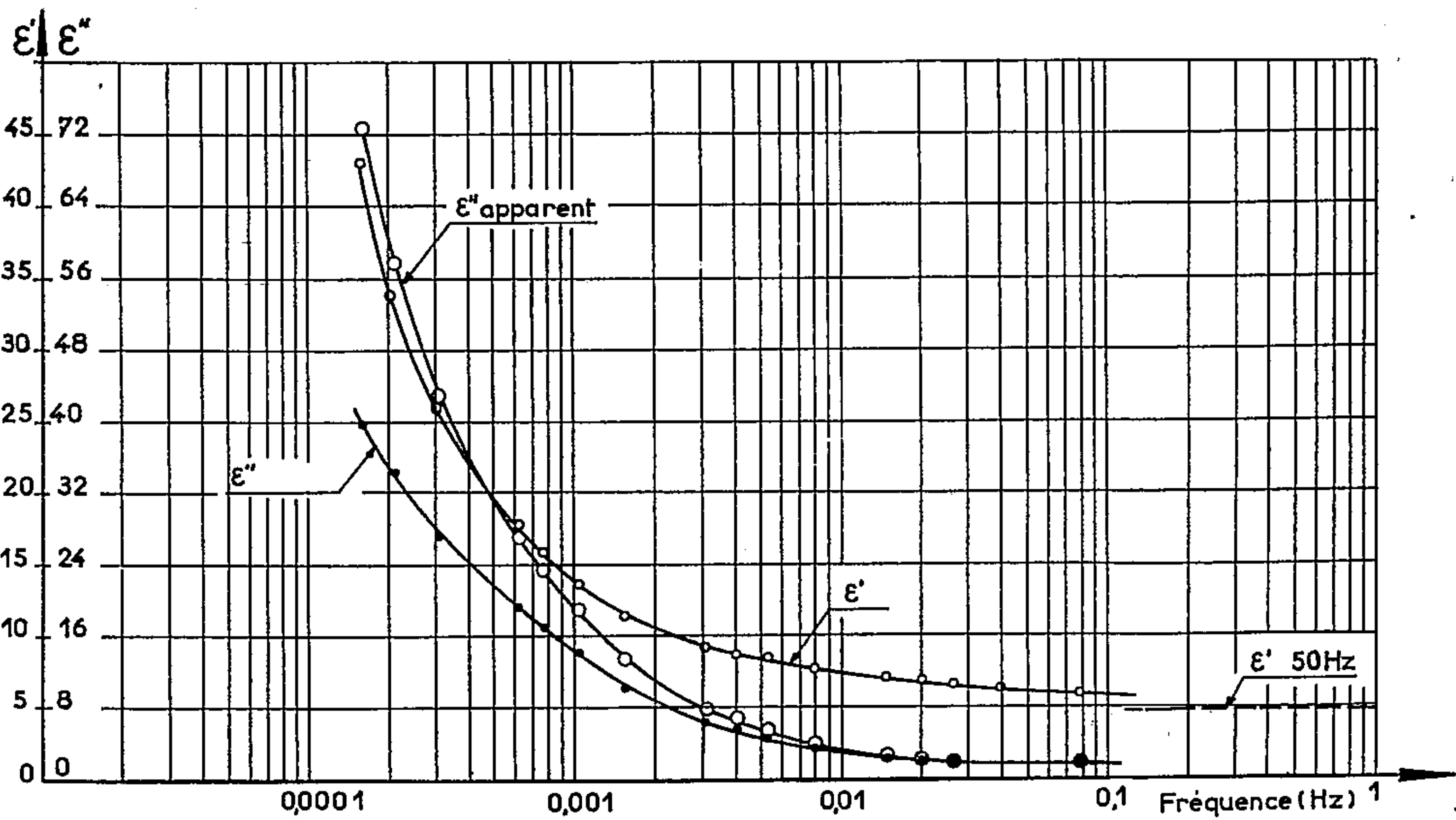


Fig. 1. — Variation de la permittivité complexe en fonction de la fréquence.

La figure 1 représente les variations de $\varepsilon'(f)$ et de $\varepsilon''(f)$. On remarque sur ces courbes des décrochements analogues aux dispersions qui se manifestent aux très hautes fréquences. L'analogie va d'ailleurs plus loin : en effet, si l'on porte sur un système d'axes rectangulaires les valeurs de ε'' en fonction de celles de ε', les points figuratifs obtenus se placent

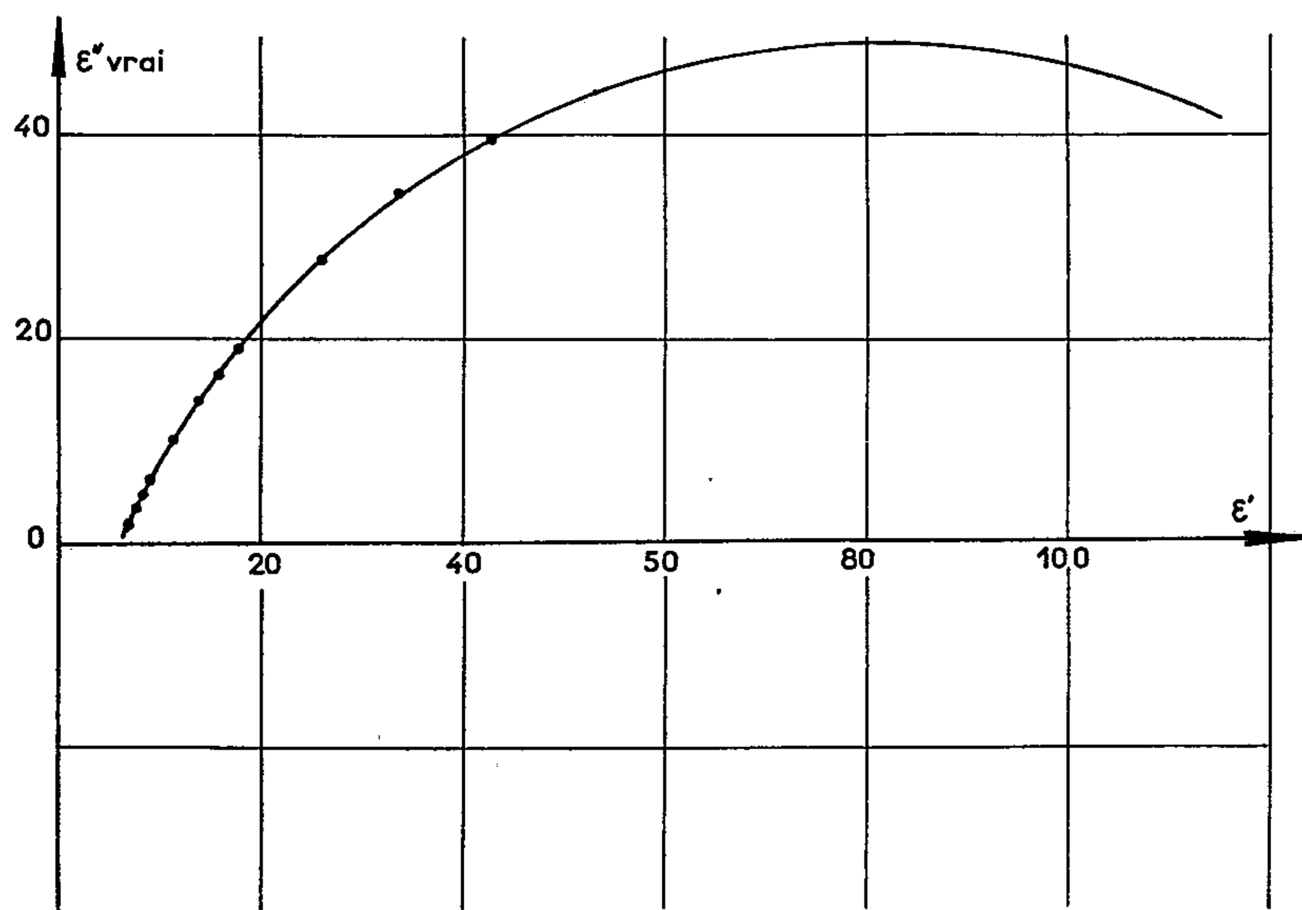


Fig. 2. — Diagramme de R. H. Cole et K. S. Cole.

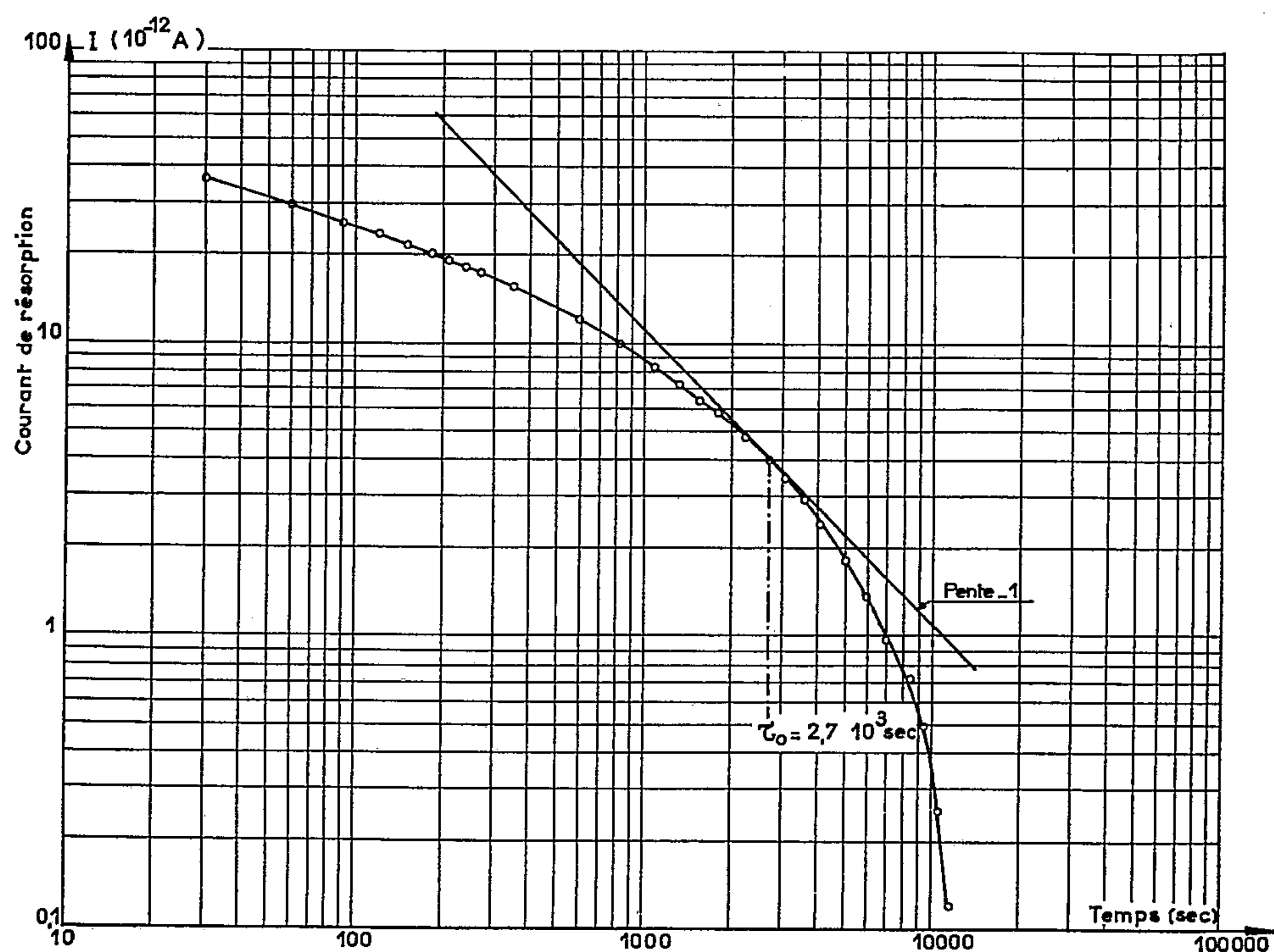


Fig. 3. — Variation du courant de résorption en fonction du temps.

sur un cercle dont le centre se trouve en dessous de l'axe des abscisses (*fig.* 2). Cette courbe est donc semblable à celle du diagramme de R. H. Cole et K. S. Cole (2) tel qu'il a été défini pour la relaxation des dipôles; elle a pour équation

$$\varepsilon - \varepsilon_{(\infty)} = \frac{\varepsilon_{(s)} - \varepsilon_{(\infty)}}{1 + (j\omega\tau_0)\beta},$$

ε_∞ étant la permittivité aux fréquences très élevées et ε_s la permittivité à fréquence nulle. Cette expression correspond à une distribution de relaxateurs dont les constantes de temps sont réparties autour de la valeur τ_0.

Dans le cas de la gomme laque étudiée, nous avons trouvé $\beta = 0,737$ et $\tau_0 = 2,67.10^3$ s. Il convient de noter qu'on vérifie que la courbe de décharge [Log I] = F [Log *t*] (*fig.* 3) présente pour cet instant une pente égale à — 1 (3).

Il nous paraît donc particulièrement intéressant d'étendre à d'autres matériaux les expériences dont nous venons de rendre compte dans ce cas particulier, mais on peut déjà conclure que, pour la gomme laque, le courant d'absorption aux temps très longs est dû à un phénomène de relaxation qui semble indépendant des phénomènes de conduction.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) H. Martinot, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2734.

(2) R. H. Cole et K. S. Cole, *J. Chem.-Phys.*, 9, 1941, p. 341.

(3) J. Fabre, *Bull. Soc. franç. Électr.*, 7, 1957, p. 231.

(*Laboratoire de Génie électrique, rue Camichel, Toulouse.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur un dispositif capteur utilisable pour la mesure et le contrôle des hautes tensions continues.* Note (*) de MM. **Jean Lagasse, Georges Giralt** et **Jean Clot**, transmise par M. Charles Camichel.

Lorsqu'on mesure la valeur d'une haute tension continue au moyen d'un condensateur comme organe capteur en modulant le champ électrostatique produit, une différence de potentiel alternative v, apparaît aux bornes d'une résistance qui, après amplification et détection, permet d'indiquer sur un appareil classique la valeur de la haute tension à mesurer (*fig.* 1).

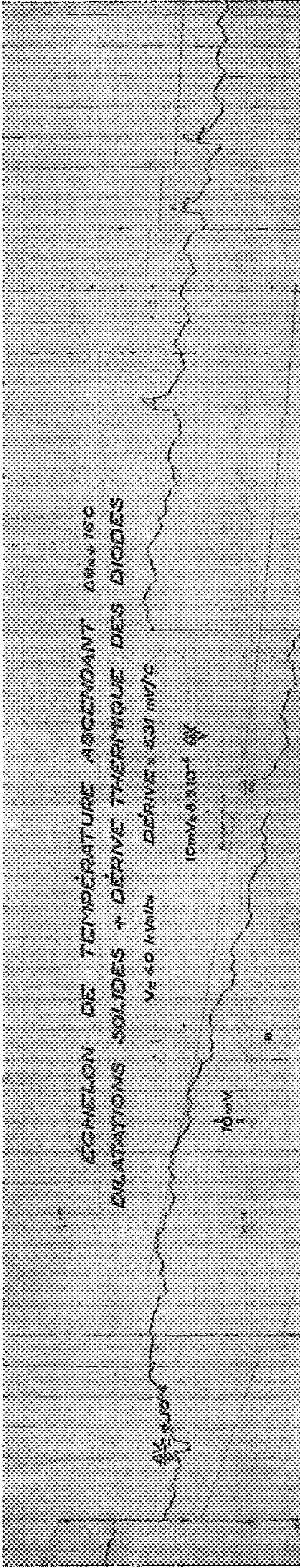
Cependant la précision globale d'un tel dispositif est faible, notamment à cause de l'instabilité de la modulation qui entraîne des fluctuations d'amplitude et de forme de v et de l'utilisation d'un système d'amplification dont la précision est nécessairement limitée.

On peut supprimer ces inconvénients en utilisant une méthode d'opposition conduisant à une mesure de zéro à partir de la modulation à 100 % du champ électrostatique qui permet de recueillir l'information sous forme de charges électriques.

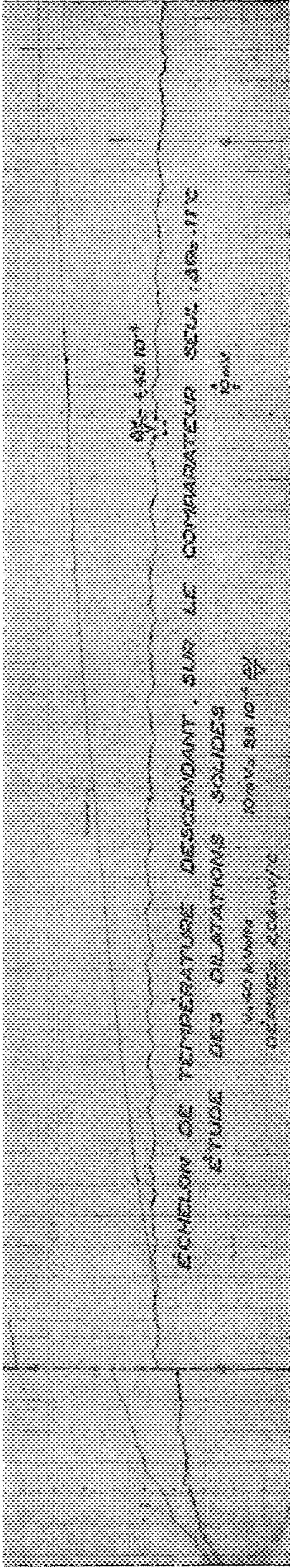
Considérons en effet un condensateur (*fig.* 2) dont la valeur est parfaitement définie grâce à un anneau de garde porté au potentiel zéro. Le champ électrostatique créé par ce condensateur est modulé par un disque métallique M également porté au potentiel de la masse, disque percé de deux trous dont le diamètre permet de masquer et de dévoiler très largement l'électrode (2) vis-à-vis de l'électrode (1) elle-même portée à la haute tension. De plus, pour obtenir la modulation à 100 % du champ électrique, le disque est très proche de l'électrode (2) (3/10 de millimètre). La charge électrique q_1 de l'électrode (2) passe ainsi alternativement de la valeur zéro à la valeur $q = C_{21}V_1$ à la fréquence f, C_{21} étant le coefficient d'influence de l'armature (2) sur l'armature (1) lorsque celle-ci est entièrement démasquée.

Le système détecteur D formé de deux diodes semi-conductrices canalise vers un circuit intégrateur la charge ou la décharge de la partie (2) du condensateur haute tension qui peut ainsi fournir un courant $i_1 = fC_{21}V$.

Parallèlement à ces opérations et en synchronisme avec le disque modulateur, un ensemble électromécanique composé d'un relais du type « clare » à contact de mercure injecte à son tour dans le circuit d'intégration une quantité d'électricité étalon engendrée en chargeant une capacité C_3 à air au moyen d'une source de tension de grande stabilité E. La polarité de cette source est choisie telle que la charge définie soit de signe opposé à celle obtenue à partir de la haute tension, d'où un courant moyen $i_2 = -fC_3E$.



Enregistrement n° 1.



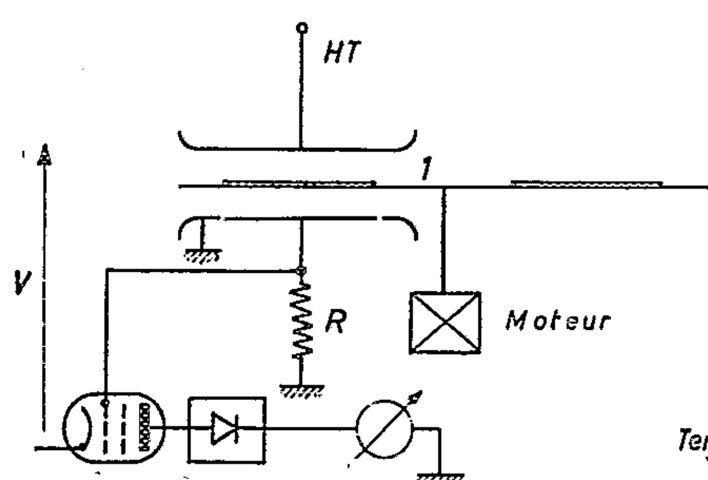
Enregistrement n° 2.

L'intégrateur fournit un courant résultant $i = i_1 + i_2$ à l'équilibre, lorsque $i = 0$, on obtient

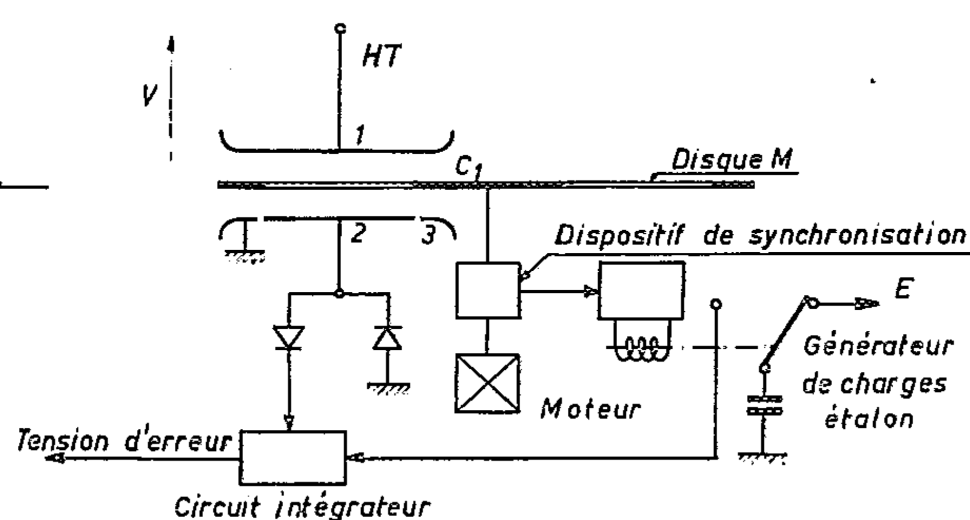
$$C_{21} V = C_3 E,$$

expression qui est bien indépendante du mouvement de l'écran modulateur et est à rapprocher du résultat obtenu par l'emploi d'un diviseur à résistances. Près de l'équilibre l'intégrateur fournit un signal d'erreur ε.

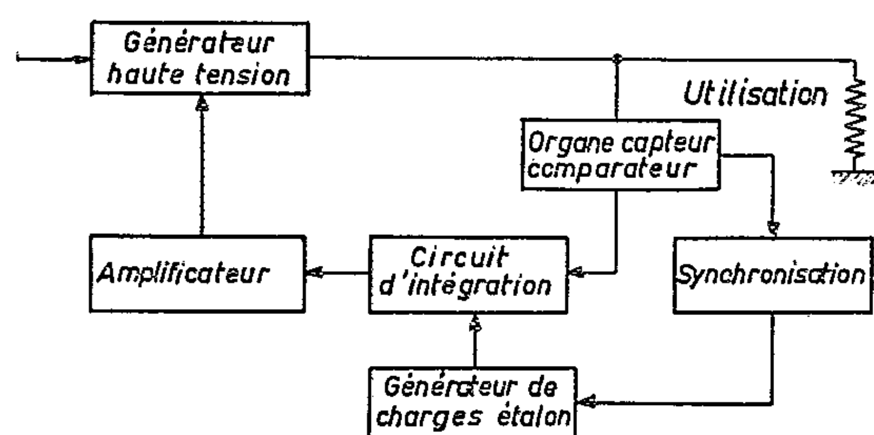
Mode d'action du comparateur haute tension. — 1° Si le signal d'erreur attaque après amplification un organe régulateur série placé sur la haute



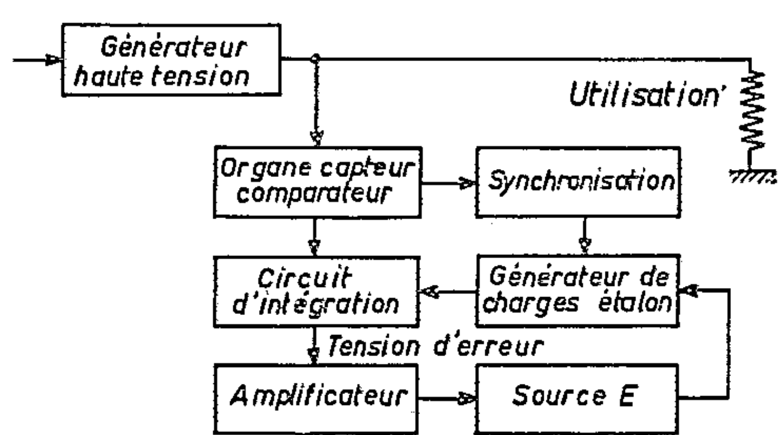
— Fig. 1 —



— Fig. 2 —



— Fig. 3 —



— Fig. 4 —

tension (*fig.* 3) l'ensemble est alors utilisé comme organe capteur-détecteur d'écart et conduit à la régulation ou à la commande de la source haute tension, E étant la tension de référence ou la grandeur d'entrée.

2° Si au contraire l'erreur, après amplification, modifie la valeur de E (*fig.* 4) cette dernière sera l'image exacte de la source haute tension. L'ensemble sera utilisé alors comme voltmètre haute tension ou comme réducteur de tension continu à sortie très basse impédance.

Ce dispositif présente deux avantages principaux par rapport aux organes capteurs à résistances :

a. La puissance absorbée sur la source haute tension est pratiquement nulle.

b. Il n'est pas limité en tension, puisqu'il suffit en fait, de dimensionner convenablement le condensateur de mesure.

L'appareil réalisé sur les principes que nous venons de décrire a été prévu pour la régulation ou la mesure d'une source de haute tension continue réglable entre 10 et 50 kV. Il présente les caractéristiques principales suivantes :

Impédance vue du générateur : $> 10^{10}\,\Omega$.

Capacité haute tension C_{21} voisine de 0,1 pF.

C_3, condensateur à air ajustable entre 10 et 50 pF.

Coefficient de température du comparateur tournant, seul,

$$\frac{\Delta V_{kV}}{V_{kV}} = 2{,}2.10^{-4}\,{}^{\circ}\mathrm{C}$$

pour un échelon de température de 11°C (enregistrement n° 1).

Coefficient de température de l'ensemble de mesure,

$$\frac{\Delta V_{kV}}{V_{kV}} = 4.10^{-4}\,{}^{\circ}\mathrm{C}$$

pour un échelon de température de 16°C (enregistrement n° 2).

Signalons enfin que la dérive en fonction du temps est inférieure à 10^{-4}/h.

Les études sur ce dispositif se poursuivent actuellement et doivent conduire notamment à la réalisation d'un voltmètre haute tension de grande précision.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse 2, rue Camichel, Toulouse.)

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Préparation et étude de couches minces de tungstène.* Note (*) de Mme Éveline Gillet, MM. Marcel Gillet et Raymond Zouckermann, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Des couches minces de divers métaux à point de fusion élevé et, en particulier, de tungstène, ont été obtenues par condensation dans le vide de la vapeur formée par bombardement électronique du métal. Formées sur un support maintenu à la température ordinaire, ces couches ont une structure très fine. On suit leur recristallisation par chauffage dans le microscope électronique.

La vaporisation des métaux dans le vide présente des difficultés lorsque ce métal a un point de fusion élevé ou forme des alliages avec le métal constituant le four de vaporisation. Nous avons réalisé un dispositif de chauffage électronique dans le vide, d'une grande simplicité.

Le métal étudié, sous forme d'un fil A qui sert d'anode (*fig.* 1), est placé verticalement au-dessus et dans l'axe d'une simple spire de tunsgtène C servant de cathode incandescente.

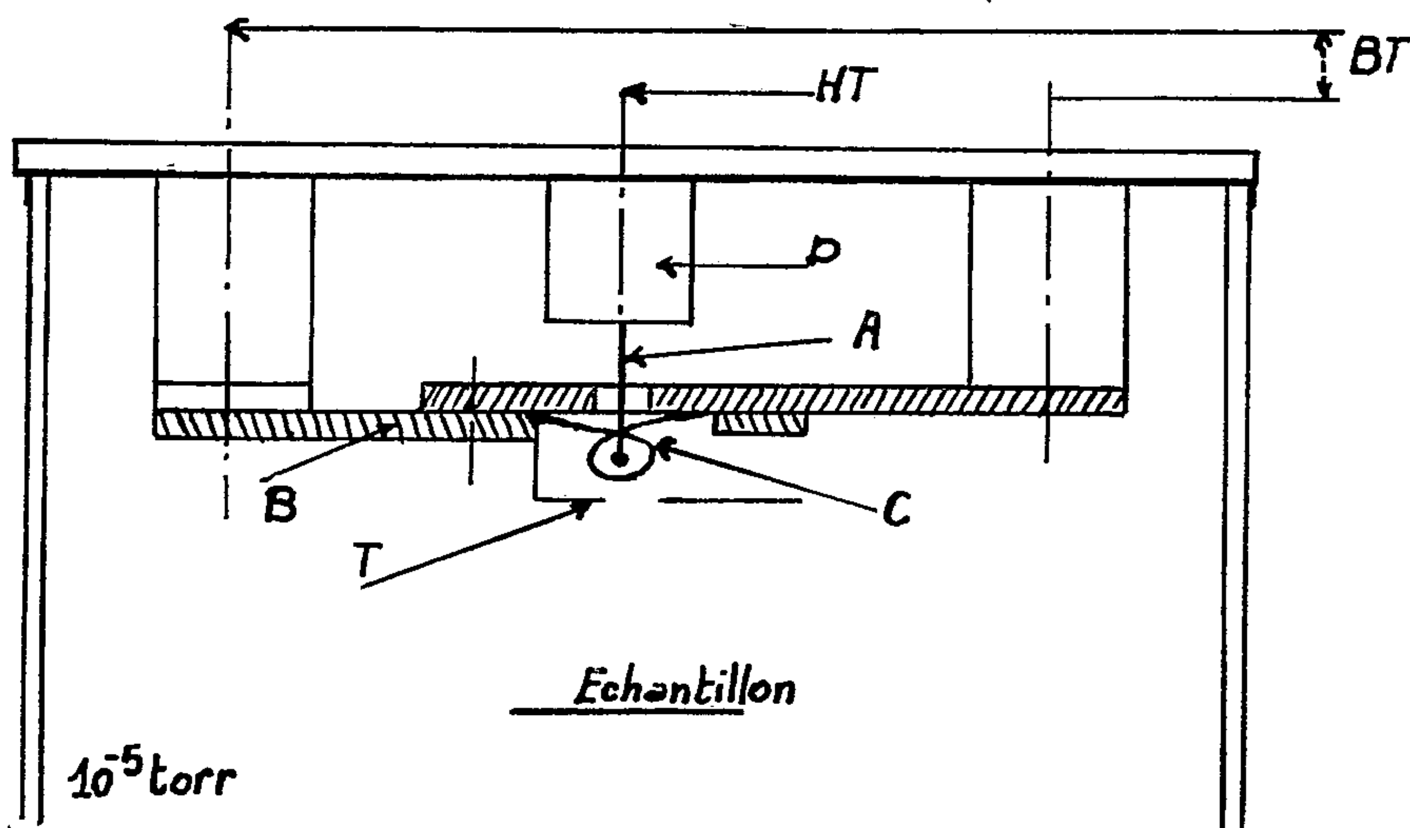


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

Le fil A est fixé à la platine supérieure de l'enceinte, au centre d'un cylindre d'acier doux D. La cathode est montée sur une barre d'acier doux B, ce qui la rend plus maniable et facilement amovible. B supporte également un diaphragme de tantale T qui délimite le jet de vapeur et sert d'écran thermique. L'anode est portée à un potentiel de 2 000 à 3 500 V. Le courant électronique varie de 10 à 50 mA. Le chauffage de la cathode peut varier lentement et régulièrement. Lorsque l'extrémité du fil commence à fondre, il s'y forme un sphérule qui constitue une source ponctuelle de vapeur métallique.

Étude des couches de tungstène. — Nous avons étudié des couches minces de Pt, Zr, Nb, Mo, Ta et W. Lorsque la température du support reste voisine de 20°C, les diagrammes électroniques de ces films présentent des

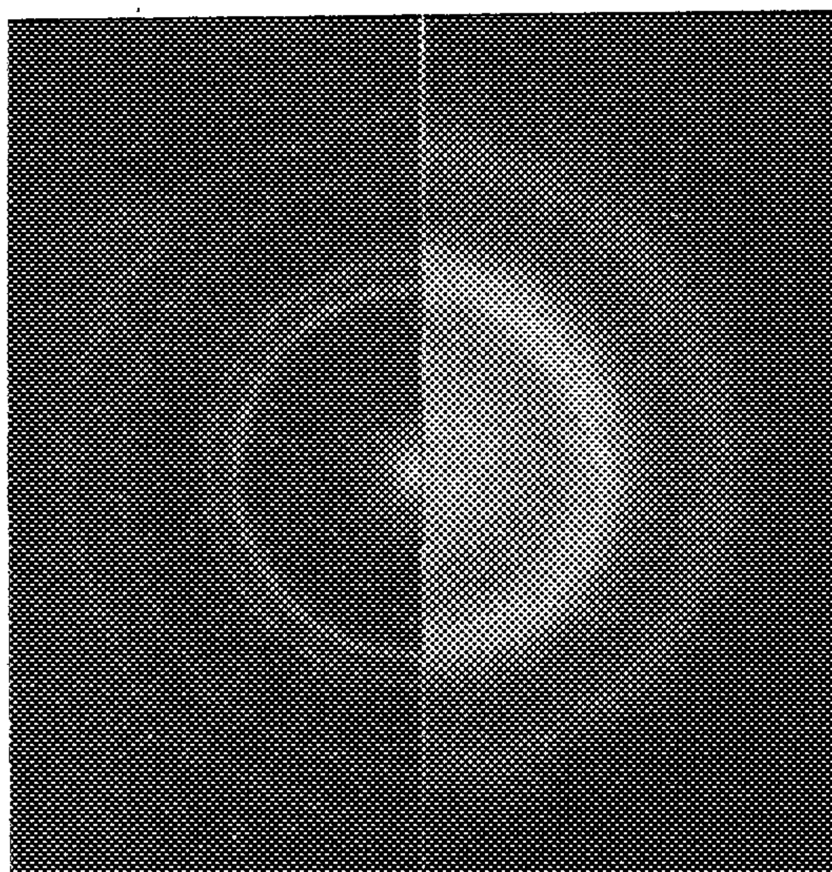


Fig. 2.
Partie gauche : diagramme d'une couche de platine.
Partie droite : diagramme d'une couche de tungstène.

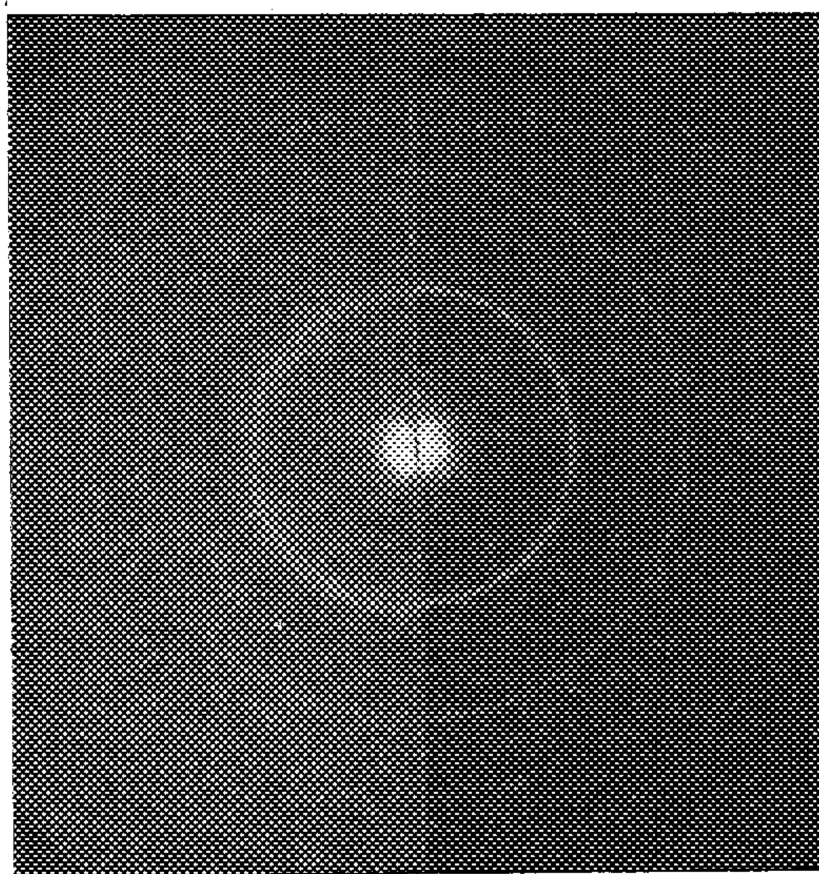


Fig. 3. — Recristallisation d'une couche de tungstène : à 600°C (*partie gauche*) et à 800°C (*partie droite*).

anneaux diffus dont la largeur dépend du métal évaporé. Par exemple, la figure 2 montre l'aspect des diagrammes d'une couche de platine et d'une couche de tungstène. Les cristaux sont d'autant plus petits que la

température d'évaporation du métal est élevée. Par chauffage, ces cristaux grossissent et l'on peut suivre la recristallisation des couches d'une façon continue au moyen du dispositif universel de diffraction adapté au microscope Siemens Elmiskop I. Pour le tungstène par exemple, cette recristallisation est très lente pour les températures inférieures à 600°C. A partir de cette température, les cristallites formant la couche grossissent rapidement. Les anneaux de diffraction s'amincissent; ce n'est cependant qu'à 800°C qu'ils atteignent leur finesse maximale (*fig.* 3). Les cristallites ont alors des dimensions voisines de 0,1 μ. Les résultats sont identiques si l'on

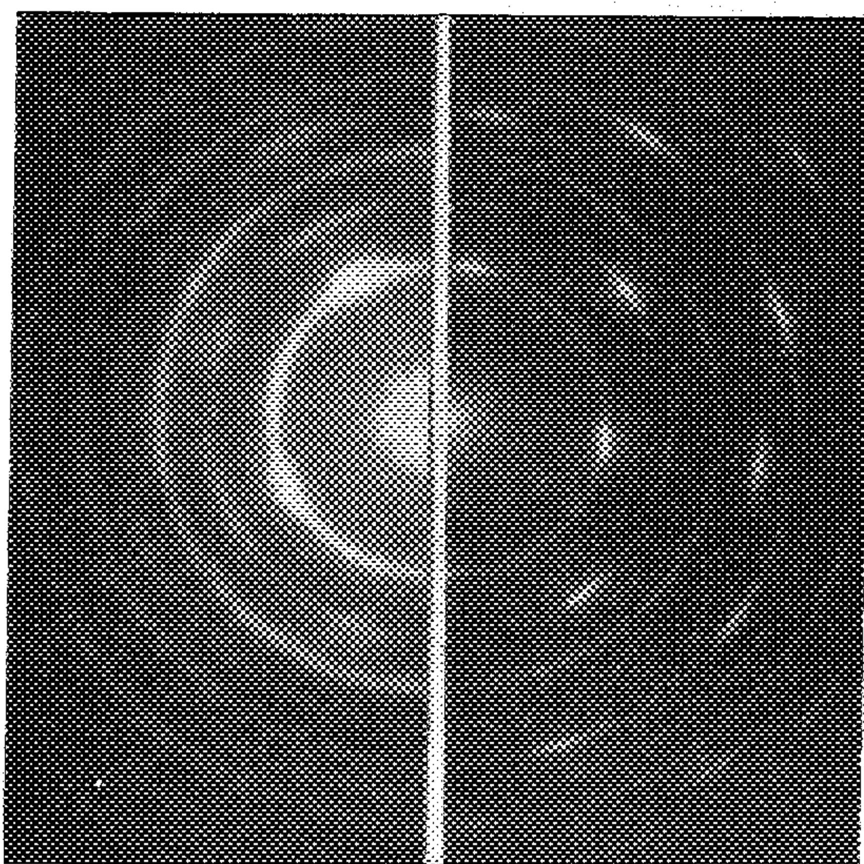


Fig. 4. — Diagramme d'une couche de tungstène sur ClNa à 600°C (*partie gauche*) et après recristallisation à 800°C (*partie droite*).

condense le métal sur un support chauffé. Pour le tungstène par exemple, l'aspect de la couche ne varie pratiquement pas tant que la température du support est inférieure à 600°C. A partir de cette température, on observe sur un support de ClNa un début d'orientation parallèle. Par recristallisation de la couche détachée de son support, jusqu'à 800°C, les cristaux grossissent mais l'orientation parallèle persiste, comme le montrent les diagrammes de la figure 4. Le dépôt sur un support de ClNa chauffé à 800°C donne des résultats identiques. La source étant ponctuelle et la structure des couches très fine, le dispositif peut avantageusement être utilisé pour l'ombrage. Nous avons également réalisé par ce procédé la vaporisation du carbone.

MM. Vogelsberger et Roquet ont réalisé techniquement le dispositif et son alimentation.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(*Laboratoire de Microscopie et Diffraction électroniques, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Vérification expérimentale de phénomènes liés à la propagation d'ondes polarisées circulairement à droite dans un plasma chaud.* Note (*) de MM. **Térenzio Consoli**, **Georges Ichtchenko** et Mme **Micheline Weill**, présentée par M. Francis Perrin.

Cette Note décrit et interprète les phénomènes liés à la propagation au voisinage de la résonance cyclotron, dans un plasma chaud et peu dense : effet de guidage d'une onde; déplacement et variation de largeur de la raie de résonance cyclotron; accroissement de la densité à la résonance cyclotron. Ces phénomènes ont été étudiés théoriquement dans une Note précédente (1).

Dispositif expérimental et les conditions de travail. — Le dispositif est dans son ensemble identique à celui décrit par ailleurs (1). Il est représenté sur la figure 1.

Le plasma peut être créé à volonté par une décharge P. I. G. à cathode chaude pouvant fonctionner en continu et en pulsé (cas des densités $0 < N_e < 1,5.10^{13}$ e/cm^3), ou par une striction azimutale au moyen d'une bobine court-circuitée (cas des densités $5.10^{13} < N_e < 5.10^{16}$ e/cm^3) dans un champ magnétique statique réglable de 0 à 15 000 gauss avec une configuration en bouteille magnétique.

La colonne de plasma a un diamètre de 12 cm sur une longueur de 80 cm. Les pressions varient de 10^{-5} à 1 mm de mercure.

Le dispositif U. H. F. en guide circulaire 8 mm comprend :

— à l'émission, une transition guide rectangulaire à circulaire suivie d'un polariseur alimente un cornet circulaire qui émet ainsi une onde polarisée circulairement;

— à la réception, l'onde polarisée circulairement reçue par le cornet circulaire est transformée par un polariseur identique au premier en une onde polarisée rectilignement. Une transition guide circulaire à rectangulaire permet de détecter le signal reçu dans une monture de cristal standard en guide rectangulaire.

Ces éléments sont susceptibles de laisser passer sans claquage des puissances crêtes H. F. supérieures à 120/kW.

Nous avons travaillé toutefois au départ à faible niveau en régime continu dans une décharge continue. Les cornets ont été placés (*fig.* 1) au niveau des miroirs magnétiques [*cf.* (1)]. A ces niveaux les effets recherchés n'ont pu être mis en évidence qu'en travaillant à très basse pression, avec une décharge P. I. G. continue de densité 10^{12} e/cm^3.

Nous avons travaillé à niveau H. F. constant en mesurant avec un coupleur directif l'énergie réfléchie et grâce au deuxième cornet l'énergie transmise. Un dispositif enregistreur inscrivait la puissance reçue (en ordonnées) en fonction du champ magnétique (en abscisse). La figure 3 est une reproduction d'enregistrements types.

La figure 2 est une représentation théorique de la transmission à travers le plasma d'une décharge réflexe continue pour deux valeurs différentes et constantes du courant de décharge : la puissance émise est constante et le champ magnétique varie.

Nous avons intentionnellement dilaté la région voisine de la résonance cyclotron.

Sur le graphique (N_e, B) placé dans l'angle gauche de la figure 2, les deux courbes correspondent aux parcours I_1 et I_2 à densité ou courant constant.

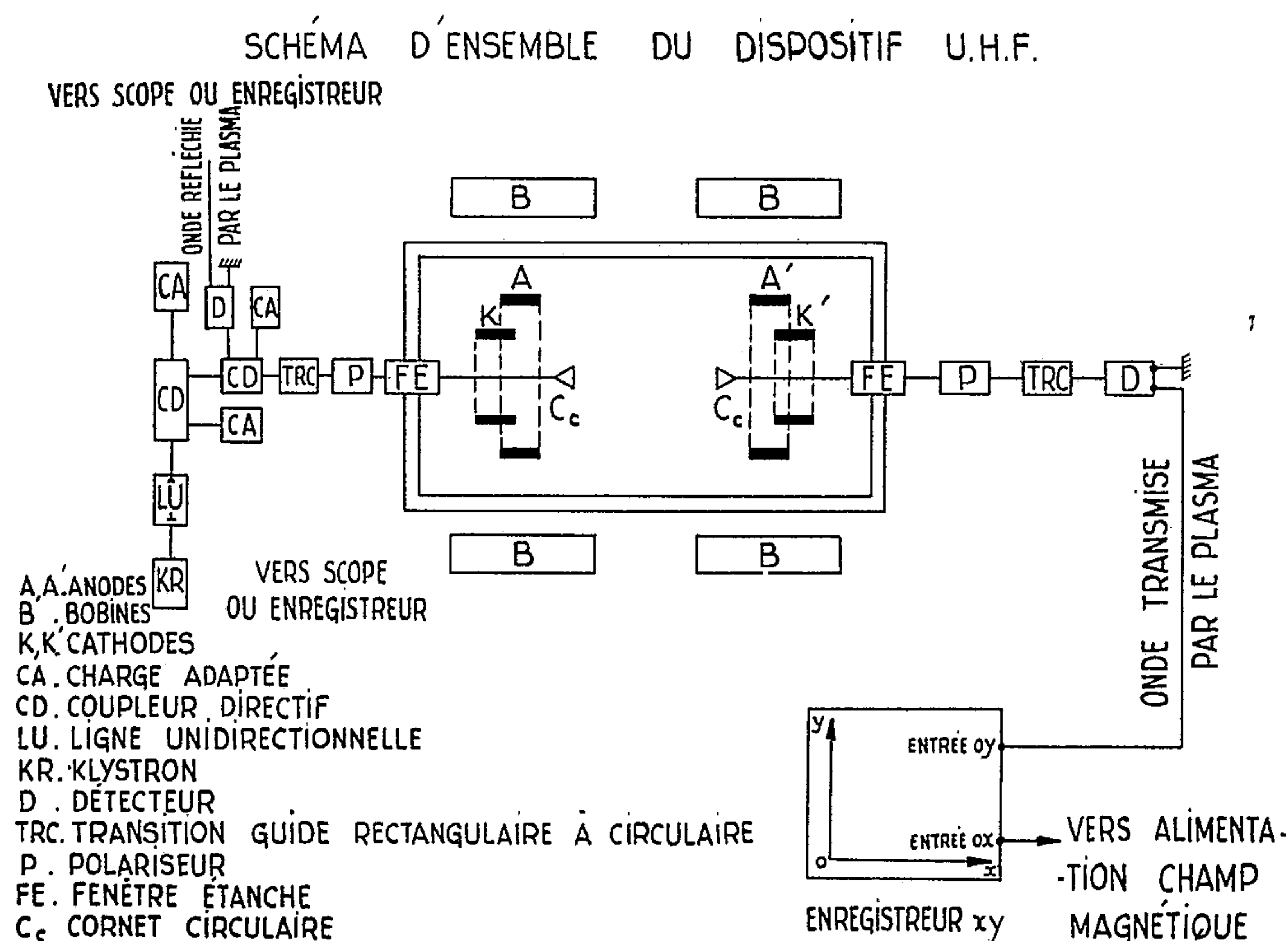


Fig. 1.

Nous notons tout d'abord que par suite d'un léger effet de guidage dans la région OAE (*cf. fig.* 1, [1]) la transmission dans le plasma est meilleure que dans le vide. Cette situation apparaît sur la figure 2 avant les points A et A′ qui correspondent aux coupures.

Les champs magnétiques correspondants (points 1 et 3) diminuent pour des courants croissants.

En B et B′, soit encore entre les points 1-2 et 3-4 du diagramme (N_e, B), il y a réduction de la transmission mais pas de coupure franche à cause des effets thermiques et de guidage. Les sommets C et C′ qui surplombent les à-pic correspondent au début de la résonance (points 2 et 4). Pour $I_2 > I_1$, on remarque : $A < A'$, $C < C'$, et, le plasma moins dense (correspondant à I_1) étant plus chauffé, l'effet thermique déplace la résonance cyclo-

P TRANSMISE
I_1 I_2
Ne
PAS DE PROPAGATION
B_c
B
C'
C
A'
A
B'
$I_2 > I_1$
I_1
B
D
D'
PUISSANCE TRANSMISE
DANS LE VIDE
3 1
2 4 2' 4'
B
DOMAINE DE
LA RÉSONANCE

Fig. 2.

P TRANSMISE
ENREGISTREMENT EXPÉRIMENTAL $P_T = f(B, Te, Ne)$
PUISSANCE TRANSMISE DANS UNE DÉCHARGE
O N_1 N_2 Ne
B_2
B_1
B_1'
B_2'
B_c
B
S_1
S_2
LARGEUR
DE LA RAIE
DE RÉSONANCE
Id = 1 Amp
Id = 0.5 Amp
B_2 B_1
B_1' B_2'
$p = 10^{-3}$ W GÉNÉRATEUR 2,5 W
B (K GAUSS)
3
6
9
12

Fig. 3.

tron à une valeur de champ B (point 2) plus faible que celle correspondant au courant I_2 (point 4).

Les intervalles 2-2′ et 4-4′ représentent la largeur de la raie résonance, ils dépendent des fréquences de collision et par suite, des densités de neutres et d'ions (ν_{en} et n_n pour le cas d'une faible ionisation et ν_{ei} et n_i pour le cas du gaz fortement ionisé). Après la résonance la puissance transmise doit être normalement bien inférieure au niveau transmis dans le vide. Si cette puissance remonte à un niveau supérieur D et D′, il faut admettre que la résonance a accru momentanément la densité. On entre donc dans la région DF [*fig.* 1, (1)] où l'on retrouve une meilleure propagation guidée. L'accroissement de la densité à la résonance a été vérifié par interférométrie transversale.

Cet accroissement de la densité est éphémère et pour peu qu'on augmente le champ magnétique, on perd la résonance. On doit retrouver un niveau plus petit ou au plus égal à celui reçu en l'absence de plasma.

L'enregistrement expérimental (*fig.* 3), nous montre donc que le modèle présenté est conforme à la réalité physique. Ce qui rend un peu difficile la lecture, c'est le rapprochement des points de transition dilatés dans la figure 2 explicative.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) T. Consoli, G. Ichtchenko et M. Weill, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2394.

SPECTROSCOPIE. — *Influence de la composition d'un plasma sur l'intensité des raies.* Note (*) de M. **Henri Triché**, présentée par M. Paul Pascal.

Parmi les facteurs qui peuvent modifier l'émission d'un élément dans une source, en particulier dans l'arc en courant continu, citons la présence d'un autre élément. Webb (1), par exemple, a montré que les raies d'arc du titane contenu dans du graphite sont renforcées par rapport aux raies d'étincelle si l'on imprègne le graphite avec un sel alcalin. Des études de Pierucci (2) et de Gazzi (3), on a pu conclure que « la variation de la différence de noircissement lorsqu'on passe des éléments matrices à potentiel d'ionisation supérieur, aux éléments matrices à potentiel d'ionisation inférieur, révèle un déplacement régulier des rapports d'intensité en faveur des raies de plus faible énergie, qui deviennent plus intenses ».

On peut donner une explication simple de cette influence si l'on admet que l'excitation est purement thermique. Dans l'arc, en particulier, la température des électrons est un peu plus élevée que celle du gaz, mais pratiquement on peut supposer que toutes les particules sont à la même température (4).

Considérons une source à *puissance constante*; un nombre d'atomes déterminé la traverse par unité de temps, il s'établit un régime permanent. La puissance de la source est utilisée pour augmenter l'énergie cinétique moyenne du gaz et, si les atomes sont excitables, pour augmenter leur énergie interne. Celle-ci sera ensuite dissipée sous forme de rayonnement. Dans le cas d'atomes excitables une partie de la puissance sera donc rayonnée mais, si l'on remplace ceux-ci par le même nombre d'atomes difficilement excitables, la puissance rayonnée sera plus faible et par suite l'énergie cinétique moyenne sera plus élevée que dans le cas précédent (5). Il en est de même de la température absolue et l'on sait que dans une source en équilibre thermique, telle que l'arc en courant continu, la population d'un niveau d'énergie quelconque dépend de la température absolue et que les populations aux divers niveaux ont une répartition de Boltzmann.

Remarquons en outre que si l'on remplace un élément à potentiel d'ionisation très élevé (non excitable) par un autre élément non excitable, l'énergie cinétique et la température ne sont pas modifiées, sauf s'il se produit des phénomènes secondaires : formation d'un radical avec un métal ou modification de la vitesse de volatisation; le nombre d'atomes dans la source ne serait plus constant.

Considérons maintenant des plasmas formés à partir d'atomes différents :

a. Dans un mélange formé d'un grand excès d'atomes A difficilement excitables et de très peu d'atomes B facilement excitables, les atomes B

ne rencontrent pratiquement que les atomes A. L'énergie cinétique des atomes A ne sera pas sensiblement modifiée par la présence des atomes B. Puisque l'énergie cinétique des atomes A seuls est plus élevée que celle des atomes B seuls, les atomes B en présence des atomes A sont donc plus fortement excités que s'ils étaient seuls, l'énergie interne acquise par les atomes B étant d'autant plus grande que l'énergie cinétique du gaz est plus élevée ([6]). On peut donc conclure qu'en présence d'un élément A à potentiel d'ionisation élevé les raies d'étincelle d'un autre élément B à potentiel d'ionisation peu élevé sont renforcées par rapport aux raies d'arc, si l'on prend comme état de référence le plasma formé seulement d'atomes B.

b. Inversement, dans un plasma formé à partir d'un mélange de peu d'atomes difficilement excitables A avec une forte proportion d'atomes facilement excitables B, les atomes A ne seront pas excités.

c. Dans un plasma formé de peu d'atomes B et d'une forte proportion d'atomes C plus facilement excitables que les atomes B, l'énergie cinétique moyenne est plus faible que celle du plasma formé à partir des atomes B seuls. Il en résulte que dans ce mélange l'énergie interne acquise par les atomes B est plus faible que celle des atomes B seuls. Les raies d'arc de B sont donc renforcées par rapport aux raies d'étincelle. On retrouve donc les résultats obtenus expérimentalement.

Toutefois il est nécessaire de compléter ces conclusions pour l'arc en courant continu. L'émission n'est pas uniforme dans l'arc d'après les travaux de Pierucci ([2]) et de Addink ([7]). Celui-ci a conclu que les éléments à potentiel d'ionisation supérieur à 7,2 eV émettant principalement dans la colonne de l'arc et que ceux dont le potentiel est inférieur à 7,2 eV émettent principalement dans l'auréole. Nous avons confirmé la séparation des éléments en deux groupes en utilisant la méthode suivante. On mélange des traces d'oxyde de zinc à divers oxydes. Sur chaque spectre d'arc on note le rapport d'intensité de deux raies du zinc (3 072 et 3 076 A) et l'on porte ce rapport en fonction du potentiel du métal de l'oxyde. En collaboration avec Mlle Colette Huc ([8]) nous avons montré que les éléments se divisent en deux groupes, le potentiel d'ionisation limitant ces groupes étant 7,5 eV. Ce résultat a été retrouvé pour les chlorures et les sulfates en collaboration avec Mlle Michèle Mamoul ([9]), puis avec Pradère ([10]) en utilisant le « Stallwood jet ». Avec cet appareil on peut même distinguer un troisième groupe de métaux à faible potentiel d'ionisation (alcalins). Ces résultats seront publiés ultérieurement.

En résumé, pour l'arc en courant continu, les conclusions précédentes sont valables à condition de les appliquer à une zone de l'arc : colonne ou auréole.

On peut conclure que la notion de puissance disponible par atome permet d'expliquer l'influence de la composition d'un plasma sur l'intensité des raies et en tenant compte des résultats obtenus antérieurement ([5])

qu'on obtiendra une forte excitation d'un élément facilement excitable en utilisant une source de puissance élevée, en introduisant dans cette source un nombre d'atomes aussi faible que possible et en diluant l'élément excitable avec un élément très difficilement excitable.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) D. A. WEBB, *Nature*, 139, 1937, p. 248.
(2) M. PIERUCCI, *Proc. sixth Int. Conf. Spectroscopy*, Amsterdam, 1957, p. 140.
(3) V. GAZZI, *Proc. sixth Conf. Spectroscopy*, Amsterdam, 1937, p. 134.
(4) ORNSTEIN et BRINKMAN, *Physica*, 1, 1934, p. 797.
(5) H. TRICHÉ, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2743.
(6) J. D. COBINE, *Gaseous Conductors*, Dover Publication, New-York, 1957, p. 4.
(7) N. W. H. ADDINK, *Proc. sixth Conf. Spectroscopy*, Amsterdam, 1957, p. 168.
(8) C. HUC, *Diplôme d'Études supérieures*, Toulouse, 1960.
(9) M. MAMOUL, *Diplôme d'Études supérieures*, Toulouse, 1961.
(10) C. PRADÈRE, *Diplôme d'Études supérieures*, Toulouse, 1962.

(*Centre de Spectrographie de la Faculté des Sciences, 38, rue des 36 Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Les spectres des fréquences de vibration du réseau du béryllium et du réseau du magnésium.* Note (*) de MM. **Georges Champier**, **Stanislas Scherrer** et **Gabriel Toussaint**, présentée par M. Jean Laval.

Nous avons indiqué dans une Note précédente ([1]) la méthode utilisée pour évaluer à partir des constantes élastiques macroscopiques les valeurs des sept constantes de force interatomiques qui régissent l'interaction d'un atome avec ses douze premiers voisins dans le réseau hexagonal compact. Ces valeurs étant connues, nous avons résolu l'équation de propagation des ondes pour des vecteurs d'onde dont les extrémités sont régulièrement réparties à l'intérieur de la première zone de Brillouin et nous avons construit le spectre correspondant.

Les translations élémentaires l_1, l_2 et l_3 sont rapportées à trois axes de coordonnées rectangulaires tels que les directions de Ox_1 et Ox_3 coïncident avec l_1 et l_3. Les coordonnées des deux atomes de la maille origine sont respectivement égales à (o, o, o) et $(a/2, a\sqrt{3}/6, c/2)$. Dans ce système d'axes les constantes de force interatomiques ont été choisies suivant la méthode de Laval ([2]) :

interaction entre les atomes (o, o, o) et (a, o, o) :

$$\begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \gamma \end{pmatrix};$$

interaction entre les atomes (o, o, o) et $(o, -a/\sqrt{3}, c/2)$:

$$\begin{pmatrix} \alpha' & 0 & 0 \\ 0 & \beta' & \delta' \\ 0 & \delta' & \gamma' \end{pmatrix}.$$

Les tenseurs qui définissent les autres interactions se déduisent de ceux-ci par application des opérations de symétrie. Un changement de notation conduit à doubler les valeurs des constantes de force données dans dans la première Note.

Les éléments de la matrice de Fourier associée au vecteur d'onde S de composantes S_1, S_2 et S_3 ont pour expression

$$F_{11}^{11} = \frac{1}{m}\left[-3(\alpha+\beta+\alpha'+\beta') + 2\alpha\cos 2\pi a S_1 + (\alpha+3\beta)\cos\pi a S_1 \cos\pi\sqrt{3}\, a S_2\right],$$

F_{22}^{11} se déduit de F_{11}^{11} en permutant α et β;

$$F_{33}^{11} = \frac{1}{m}\left[-6(\gamma+\gamma') + 2\gamma\cos 2\pi a S_1 + 4\gamma\cos\pi a S_1 \cos\pi\sqrt{3}\, a S_2\right],$$

$$F_{12}^{11} = \frac{\sqrt{3}}{m}(\beta-\alpha)\sin\pi a S_1 \sin\pi\sqrt{3}\, a S_2,$$

$$F_{13}^{11} = F_{23}^{11} = 0,$$

$$F_{11}^{12} = \frac{1}{m}\left[2\alpha' + (\alpha' + 3\beta')\cos\pi a S_1 \exp(-i\pi\sqrt{3}\, a S_2)\right]\cos\pi c S_3 \exp\left(i\pi\frac{2}{\sqrt{3}}\, a S_2\right),$$

F_{22}^{12} se déduit de F_{11}^{12} en permutant α' et β',

$$F_{33}^{12} = \frac{2\gamma'}{m}\left[1 + 2\cos\pi a S_1 \exp(-i\pi\sqrt{3}\, a S_2)\right]\cos\pi c S_3 \exp\left(i\pi\frac{2}{\sqrt{3}}\, a S_2\right),$$

$$F_{12}^{12} = \frac{i\sqrt{3}}{m}(\alpha' - \beta')\sin\pi a S_1 \cos\pi c S_3 \exp\left(-i\pi\frac{1}{\sqrt{3}}\, a S_2\right),$$

$$F_{23}^{12} = \frac{i.2\,\delta'}{m}\left[1 - \cos\pi a S_1 \exp(-i\pi\sqrt{3}\, a S_2)\right]\sin\pi c S_3 \exp\left(i\pi\frac{2}{\sqrt{3}}\, a S_2\right).$$

$$F_{13}^{12} = \frac{-2\sqrt{3}\,\delta'}{m}\sin\pi a S_1 \sin\pi c S_3 \exp\left(-i\pi\frac{1}{\sqrt{3}}\, a S_2\right).$$

Les autres coefficients s'en déduisent par les relations

$$F_{\alpha\beta}^{jk} = F_{\beta\alpha}^{jk},$$
$$F_{\alpha\beta}^{11} = F_{\alpha\beta}^{22} \qquad (j, k = 1, 2),$$
$$F_{\alpha\beta}^{12} = F_{\alpha\beta}^{21*} \qquad (\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3).$$

Les valeurs propres de cette matrice sont égales aux carrés des pulsations des vibrations pilotées par le vecteur d'onde S.

Pour déterminer le spectre des fréquences de vibration, nous avons donné à l'extrémité du vecteur d'onde des positions régulièrement réparties dans la première zone de Brillouin, la symétrie du réseau hexagonal permettant d'ailleurs d'en restreindre l'étude au 24e de son volume.

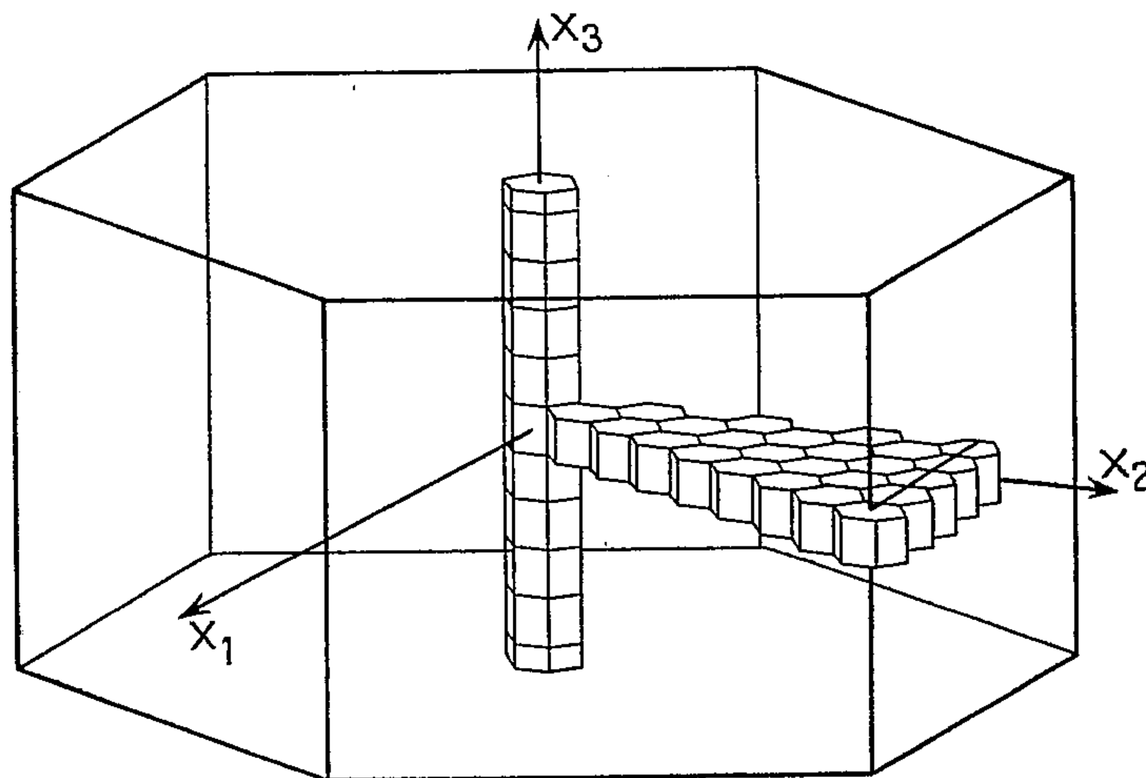


Fig. 1.

Les extrémités des vecteurs d'onde sont placées au centre de prismes droits à base hexagonale dont la hauteur est égale au 10e de la hauteur de la zone et dont les dimensions transversales sont réduites dans le rapport $1/8\sqrt{3}$ par rapport à celle de la zone; au point de vue orientation, ces prismes sont tournés de 30° (*fig.* 1). Les dimensions de ces prismes élémentaires ont été déterminées de façon qu'ils aient avec la sphère de

même centre et de même volume le plus grand volume commun. La rotation indiquée précédemment permet de prendre en considération des points S situés sur la surface de la première zone.

La recherche des valeurs propres des 150 matrices hermitiques a été effectuée sur ordinateur I. B. M. en utilisant la méthode de Hotteling [3].

Pour le béryllium les fréquences de vibration se répartissent entre 0 et $24{,}26.10^{12}$ c/s et pour le magnésium entre 0 et $7{,}82.10^{12}$ c/s. Nous avons décomposé ces intervalles en intervalles élémentaires égaux à $\Delta\nu = 0{,}8.10^{12}$ dans le premier cas et à $\Delta\nu = 0{,}3.10^{12}$ dans le second cas. Nous avons évalué le nombre de vibrations dont la fréquence est comprise dans chaque intervalle; la fonction $\mathfrak{N}(\nu)$ qu'on obtient représente le spectre des fréquences du réseau, $\mathfrak{N}(\nu)\,\Delta\nu$ étant le nombre de fréquences comprises entre ν et $\nu + \Delta\nu$. Les courbes obtenues sont représentées aux figures 2 et 3.

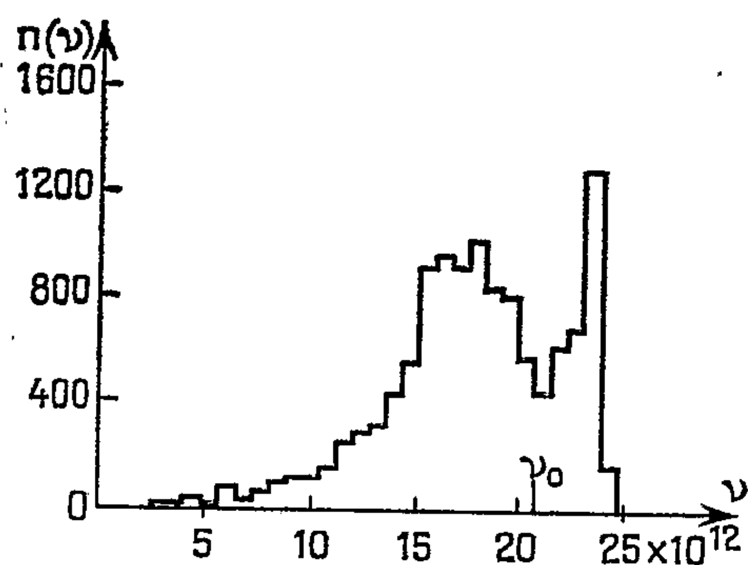


Fig. 2.

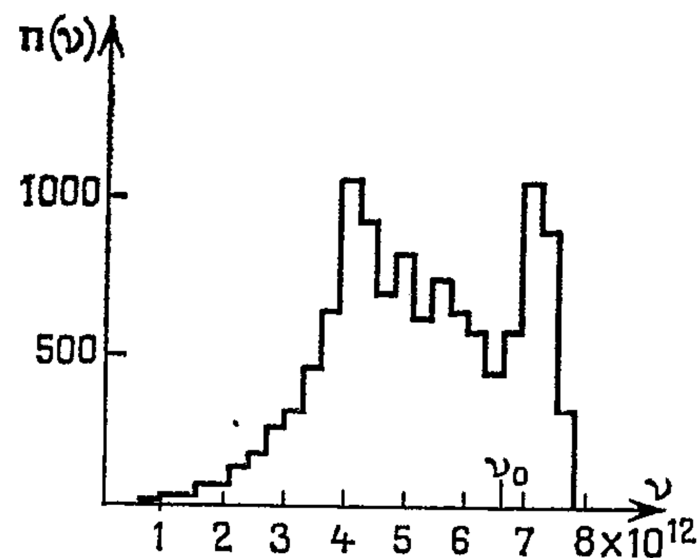


Fig. 3.

Pour chacun des deux métaux la courbe $\mathfrak{N}(\nu)$ passe par deux maximums dont le premier est très large et le second, au contraire, très étroit. Il est vraisemblable que ce dernier correspond essentiellement à des vibrations optiques. Les fréquences limites de Debye : $\nu_D = 20{,}84.10^{12}$ ($T_D = 1000^\circ K$) pour le béryllium et $\nu_D = 6{,}63.10^{12}$ ($T_D = 318^\circ K$) pour le magnésium se situent dans les deux cas entre les deux maximums, l'écart entre la fréquence maximale trouvée et la fréquence de Debye est plus grand pour le béryllium que pour le magnésium.

Nous avons utilisé ces spectres pour calculer les chaleurs spécifiques à volume constant des métaux :

$$C_v = \frac{3R}{J} \sum_{\Delta\nu} \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1\right]^2} \frac{\mathfrak{N}(\nu)\,\Delta\nu}{N},$$

$N = \sum_{\Delta\nu} \mathfrak{N}(\nu)\,\Delta\nu$ représente le nombre total des vibrations considérées.

Le calcul a conduit aux résultats suivants : pour le béryllium 3,07 cal/at-g (valeur expérimentale : 3,86) et pour le magnésium 5,58 cal/at-g valeur expérimentale : 5,80).

L'accord est satisfaisant pour le magnésium, il l'est beaucoup moins pour le béryllium. Pour expliquer cet écart, il convient, d'une part de reprendre les hypothèses utilisées dans la détermination des constantes de force atomiques et, d'autre part, de reconsidérer les valeurs des constantes élastiques et de la chaleur spécifique du béryllium, celles-ci étant sensibles au degré de pureté du métal.

Nous nous proposons, en outre, de déterminer le spectre des fréquences à partir du flux de rayons X diffusé par un monocristal de béryllium et par un monocristal de magnésium.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) G. CHAMPIER et G. TOUSSAINT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2508.

(2) J. LAVAL, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 545 et 657.

(3) Pour la méthode de Hotteling, *voir* par exemple : É. DURAND, *Solutions numériques des équations algébriques*, II, p. 348.

(*Laboratoire de Physique de l'École des Mines, Nancy.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Étude de l'intensité de la lumière diffusée par le chlorate de sodium entre* 100 *et* 170°C. Note (*) de Mlle **Lucienne Taurel** et M. **Bernard Baudelet**, transmise par M. Auguste Rousset.

Dans une Note précédente (1), où nous précisons les notations utilisées au cours de ce travail, l'un de nous a décrit les résultats de l'étude de la diffusion de la lumière par le chlorate de sodium entre 20 et 100°C.

Après un certain nombre de cycles thermiques, l'intensité de la lumière diffusée varie réversiblement en fonction de la température (fraction AB de la figure 1).

Entre 95 et 160°C, on observe encore une variation d'intensité réversible en fonction de la température (fraction BC de la figure 1), mais le coefficient angulaire de la droite qui représente ces variations est supérieur à celui de la droite AB. La fraction « réversible » de l'intensité lumineuse diffusée est (à la précision des mesures près) proportionnelle à λ^{-4}.

Tableau I.

Valeur du coefficient angulaire R_1 *de la droite qui représente les variations du rapport de Rayleigh en fonction de la température* $R = R_1 T + R_2$.

λ (Å)	4 358.	5 460.	5 780.
R_1 théorique	$0,760.10^{-9}$	$0,296.10^{-9}$	$0,235.10^{-9}$
R_1 expérimental mesuré entre 20 et 100°C	$(1,7 \pm 0,2).10^{-9}$	$(0,58 \pm 0,06).10^{-9}$	$(0,27 \pm 0,15).10^{-9}$
$R_1 \times \lambda^4$ (unité arbitraire	$5,8 \pm 0,6$	$5,1 \pm 0,5$	$3,0 \pm 1,5$
R'_1 expérimental mesuré entre 100 et 160°C	$(3,4 \pm 0,4).10^{-9}$	$(1,7 \pm 0,2).10^{-8}$	$(1,4 \pm 0,3).10^{-9}$
$R'_1 \lambda^4$ (unité arbitraire)	$12,2 \pm 1,5$	$15,0 \pm 1,5$	$16,4 \pm 4$

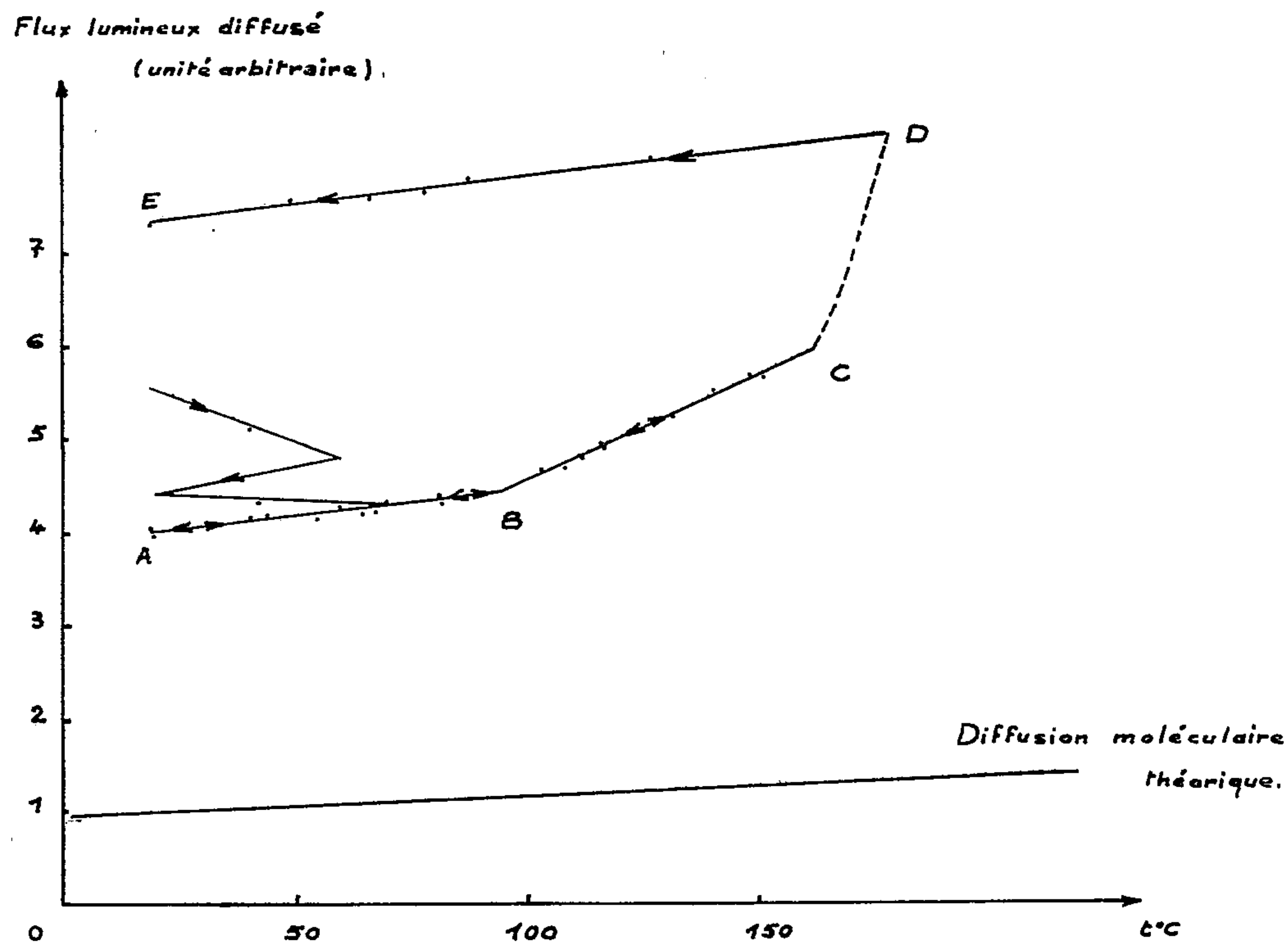
Par refroidissement, l'intensité lumineuse diffusée est représentée par la droite DE parallèle à AB.

La fraction CD de la courbe obtenue s'interprète facilement : à partir de 150°C le chlorate de sodium se décompose en donnant naissance à de l'oxygène ; il résulte de ce qui précède qu'au voisinage de 160°C, la réaction est limitée et réversible.

Un fait beaucoup plus remarquable est l'exaltation de la diffusion Rayleigh entre 100 et 150°C. Puisque la droite DC est parallèle à AB, cette propriété ne peut être attribuée à la variation d'intensité des raies Raman.

Nous pensons que la réaction de décomposition commence à s'amorcer dans ce domaine de température, vraisemblablement au voisinage de

défauts de réseau, par exemple de dislocations. Les résultats obtenus suggèrent que la réaction est réversible tant que les produits de décompo-



sition ne s'associent pas pour former des cavités; celles-ci peuvent être observées par ultramicroscopie à partir de 150°C.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) L. Taurel et G. Fontairie, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1934.

(*Laboratoire de Physique cristalline, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de la structure cristalline du chlorhydrate de l'acide picolique.* Note de M. **André Laurent**, présentée par M. Jean Wyart.

Le chlorhydrate de l'acide picolique $C_6H_5O_2N$, HCl appartient au groupe de recouvrement n° 62 : P*bnm*. Les arêtes de la maille ont pour longueurs : $a_0 = 7{,}764$ Å ± 0,02 Å; $b_0 = 13{,}85$ Å ± 0,02 Å; $c_0 = 6{,}65$ Å ± 0,02 Å. La maille contient quatre molécules situées en positions spéciales dans les plans de symétrie $z = 1/4$ et $z = 3/4$. Les coordonnées des atomes ont été déterminées approximativement par la méthode de l'atome lourd appliquée dans l'espace à trois dimensions, puis affinées sur ordinateur I. B. M. 7090 jusqu'à l'obtention du facteur résiduel R = 0,20. Certaines difficultés restent à résoudre en ce qui concerne le mode d'assemblage des molécules à l'intérieur de la maille.

Les cristaux de chlorhydrate d'acide picolique ont été obtenus par évaporation lente de la solution aqueuse à la température ordinaire. Ils ont la forme de fines aiguilles légèrement hygroscopiques qui ont dû être protégées, durant les mesures, par une couche de vaseline.

Ces cristaux appartiennent au système orthorhombique. Les paramètres de la maille ont été mesurés à partir des taches des rangées [*hoo*], [*oko*] et [*ool*] observées sur des diagrammes de Weissenberg utilisant le rayonnement K_{α_1} du cuivre ($\lambda = 1{,}5405$ Å). On a ainsi trouvé

$$a_0 = 7{,}76 \text{ Å} \pm 0{,}02 \text{ Å},$$
$$b_0 = 13{,}85 \text{ Å} \pm 0{,}02 \text{ Å},$$
$$c_0 = 6{,}65 \text{ Å} \pm 0{,}02 \text{ Å},$$

La valeur de la densité mesurée par flottation ($D_m = 1{,}49 \pm 0{,}03$ g/cm³) s'accorde raisonnablement avec la valeur calculée en supposant quatre molécules dans la maille ($D_X = 1{,}47 \pm 0{,}02$ g/cm³).

L'étude des diagrammes de Weissenberg correspondant aux strates *hko*, *hkl* et *okl* du réseau réciproque a permis d'établir qu'il y a extinction systématique des réflexions dans les cas suivants :

okl : *k* impair;
hol : $h + l$ impair;
ool : (*l* impair);
oko : (*k* impair);
hoo : (*h* impair);

ce qui conduit à l'un ou l'autre des groupes de recouvrement P*bn* 2_1 ou P *bnm*.

Partant de l'hypothèse de la planéité de la molécule, on a supposé initialement que le groupe réel était P*bnm*, les quatre molécules étant en positions spéciales dans les plans de symétrie $z = 1/4$ et $z = 3/4$.

L'étude du diagramme de Patterson de la projection de la structure suivant l'axe *a* a montré, par la suite, que tous les atomes sont contenus

dans des plans $z =$ Cte distants de $c/2$, ce qui confirme l'hypothèse ci-dessus.

La méthode de l'atome lourd appliquée à la projection de la structure suivant l'axe c n'ayant pas permis de déterminer la position de la molécule, on a entrepris l'étude de la fonction de Patterson dans l'espace, par sections parallèles au plan (001). On a ainsi confirmé les valeurs des coordonnées de l'atome de chlore, déjà trouvées précédemment au cours de l'étude en deux dimensions et l'on a pu trouver, en outre, les coordonnées de trois atomes légers.

Connaissant les coordonnées approximatives de ces quatre atomes, on a calculé les coefficients des séries de Fourier représentant la valeur de la densité électronique dans les sections de la maille $z = 1/4$, $3/8$ et $1/2$. Le diagramme correspondant à la section $z = 1/4$ laisse apparaître nettement la molécule avec ses neuf atomes (compte non tenu des atomes d'hydrogène).

Les opérations d'affinement par la méthode des moindres carrés ont été effectuées d'abord en deux dimensions, pour la projection suivant l'axe c, sur calculatrice C. A. B. 500, puis en trois dimensions sur ordinateur I. B. M. 7090. Les coordonnées trouvées finalement sont :

	x.	y.	z.	B.
Cl	0,1287	0,1227	0,250	4,45
O_1	0,0260	0,7212	0,250	4,8
O_2	0,1548	0,8615	0,250	$>6,0$
N	0,8603	0,9572	0,250	4,5
C_1	0,8558	0,8611	0,250	4,6
C_2	0,7037	0,8103	0,250	4,6
C_3	0,5508	0,8645	0,250	$>5,5$
C_4	0,5554	0,9632	0,250	5,0
C_5	0,7126	0,0103	0,250	4,8
C_6	0,0292	0,8131	0,250	4,5

Le facteur résiduel $R = \Sigma \left| |F_0| - |F_c| \right| / \Sigma |F_0|$ atteint 0,20.

Toutefois, on a trouvé pour certains de ces atomes des facteurs de température importants qui pourraient être la cause des anomalies apparentes constatées ici concernant certaines distances intermoléculaires.

Une étude plus précise de l'agitation thermique des atomes semble donc nécessaire avant que puisse être confirmée la configuration de la structure cristalline.

(*Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Hyperfragments mésiques produits dans les interactions de mésons* K^- *de* 1,5 GeV/c *dans les noyaux de l'émulsion ionographique.* Note (*) de MM. **Germain Baumann**, **Henri Braun** et **Pierre Cüer**, présentée par M. Francis Perrin.

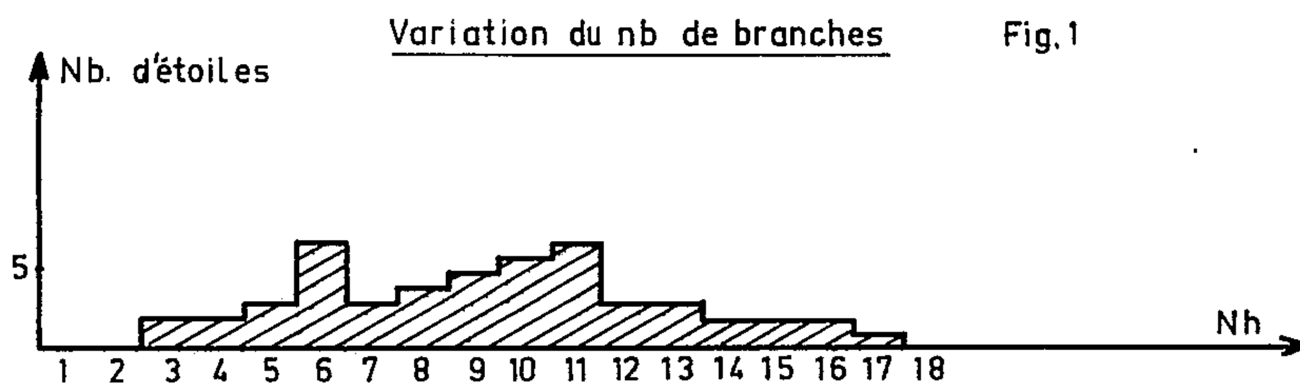
Cinquante-et-un hyperfragments mésiques produits dans les interactions de mésons K^- de 1,5 GeV/c avec les noyaux de l'émulsion ionographique ont été analysés et leur énergie de liaison calculée. L'énergie de liaison moyenne trouvée pour l'hyperfragment $^{7}_{\Lambda}He$ est $B_{\Lambda} = 3{,}8 \pm 0{,}3$ MeV. Un événement $^{14}_{\Lambda}C \rightarrow {}^{14}N + \pi^-$ a été mis en évidence.

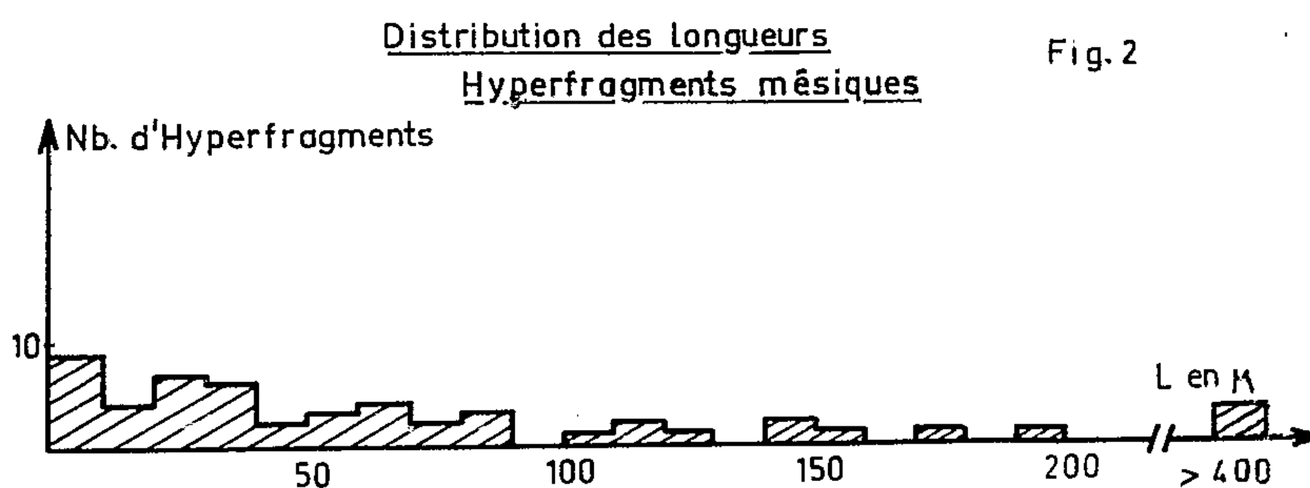
Nous avons dépouillé en volume environ 19 000 étoiles dues à l'interaction de mésons K^- de 1,5 GeV/c avec les noyaux de l'émulsion ionographique. Nous avons utilisé des émulsions Ilford G_5 de 600 μ × 20 cm × 15 cm dans un empilement en collaboration [1].

Parmi les étoiles doubles de parcours supérieur à 5 μ nous avons identifié 51 hyperfragments à décomposition mésique, dont nous avons calculé les différents modes de décomposition, ainsi que leur énergie de liaison B_{Λ}.

Tous les hyperfragments calculés se désintègrent au repos. Nous avons utilisé la méthode classique d'analyse et de mesure [2] et la valeur $Q_{\Lambda} = 37{,}58 \pm 0{,}14$ pour le bilan de la décomposition $\Lambda_0 \rightarrow p + \pi^-$. Le rapport de production des hyperfragments mésiques est $\sim 0{,}30\ \% \pm 0{,}10\ \%$.

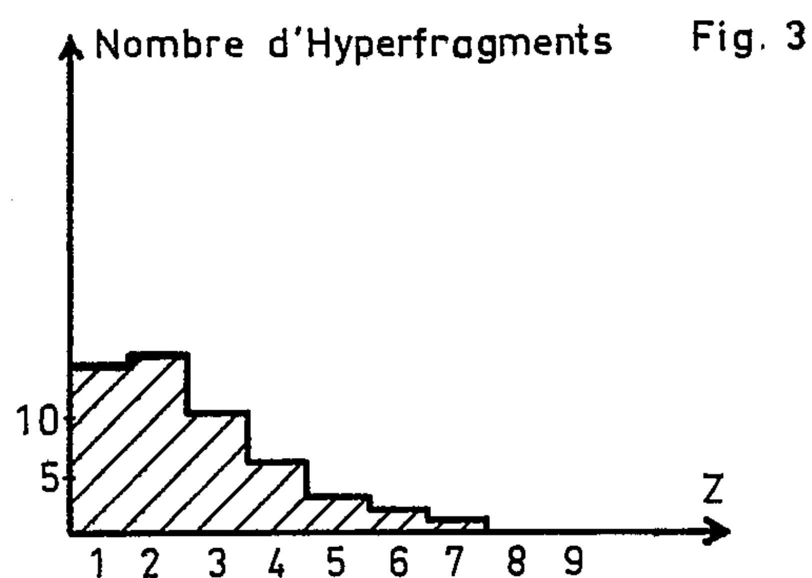
Environ 70 % des hyperfragments sont éjectés des noyaux lourds de l'émulsion pour lesquels $N_h > 7$ (*fig.* 1).

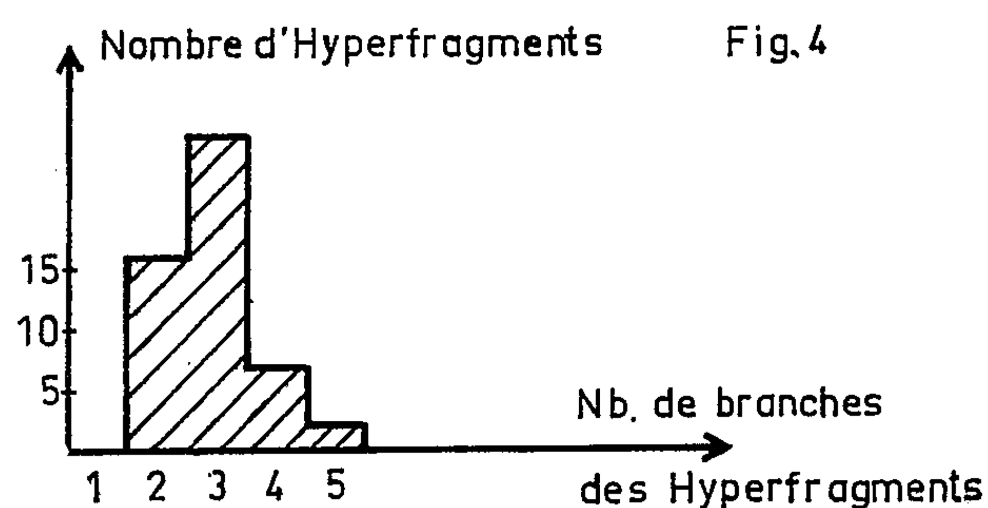




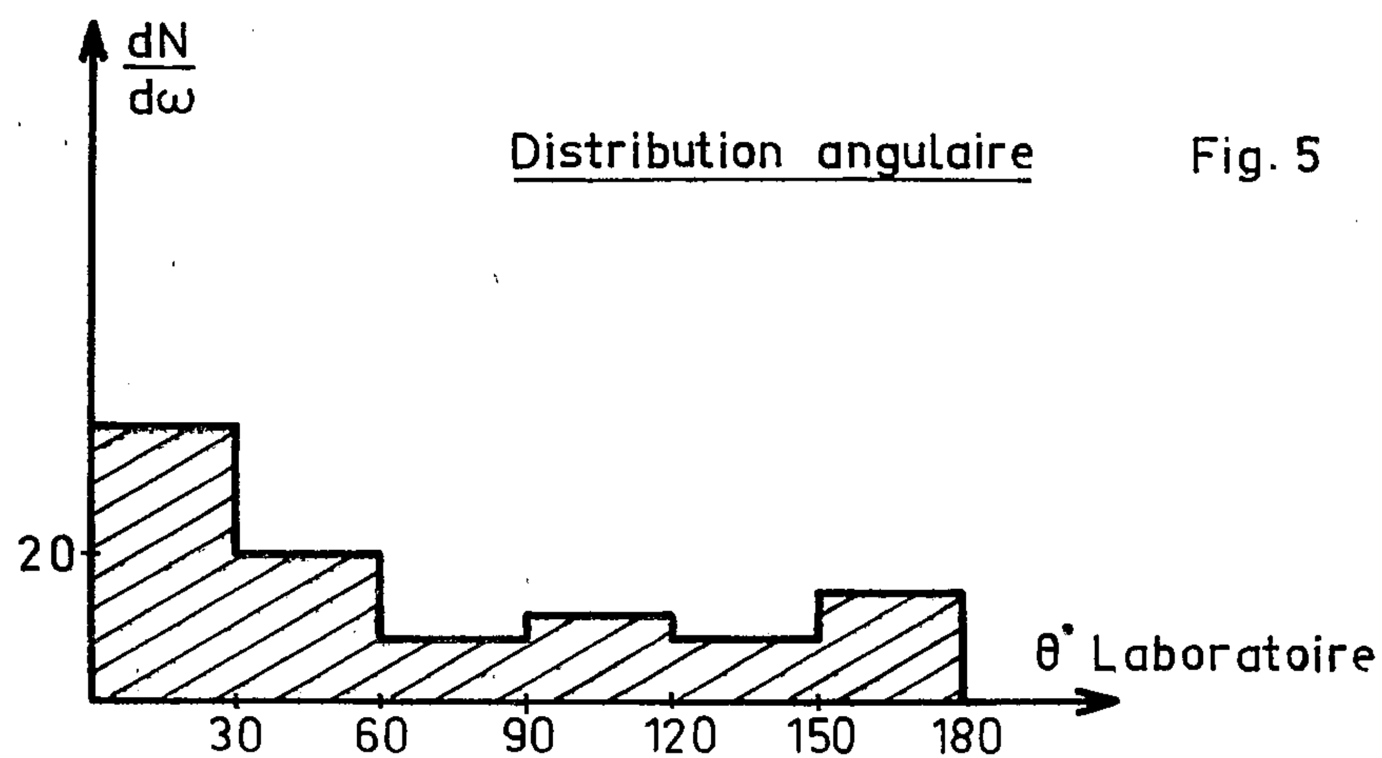
Les quelques hyperfragments ${}^{8}_{\Lambda}Li \rightarrow \alpha + \alpha + \pi^-$ passent par le stade intermédiaire d'un noyau ${}^{8}Be$ excité. Dans les trois cas, nous avons trouvé le niveau 2^+ de 3,0 MeV du ${}^{8}Be$.

Onze événements ont une charge supérieure à 3. Ces hyperfragments mésiques sont très peu connus.





Les parcours des hyperfragments sont plus élevés que dans le cas des interactions des K^- au repos. La distribution des parcours (*fig.* 2) est à peu près analogue à celle des hyperfragments produits dans les interactions de K^- de 800 MeV/c [4]. Cependant, les parcours sont plus courts que ceux des hyperfragments produits dans les interactions des protons de 25 GeV et de pions de 17,2 GeV/c.



Hyperfragments.	Nombre.	B_{Λ} (MeV).
$^{3}_{\Lambda}\mathrm{H} \to {}^{3}\mathrm{He} + \pi^-$	2	$0{,}6 \pm 0{,}5$ $0{,}1 \pm 0{,}4$
$^{3}_{\Lambda}\mathrm{H} \to p + d + \pi^-$	2	$0{,}7 \pm 0{,}5$ $0{,}2 \pm 0{,}4$
$^{4}_{\Lambda}\mathrm{H} \to {}^{3}\mathrm{He} + n + \pi^-$	2	$1{,}7 \pm 2{,}8$ $3{,}9 \pm 3{,}0$
$^{4}_{\Lambda}\mathrm{H} \to p + t + \pi^-$	1	$2{,}2 \pm 0{,}5$
$^{4}_{\Lambda}\mathrm{H} \to p + d + n + \pi^-$	1	$1{,}4 \pm 2{,}9$
$^{4}_{\Lambda}\mathrm{H} \to \alpha + \pi^-$	6	$2{,}7 \pm 0{,}5$ $3{,}2 \pm 0{,}7$ $2{,}6 \pm 0{,}4$ $1{,}9 \pm 0{,}8$ $2{,}5 \pm 0{,}5$ $2{,}0 \pm 0{,}7$
$^{4}_{\Lambda}\mathrm{He} \to {}^{3}\mathrm{He} + p + \pi^-$	3	$2{,}7 \pm 0{,}6$ $2{,}2 \pm 0{,}7$ $2{,}6 \pm 0{,}4$
$^{4}\,{}^{5}_{\Lambda}\mathrm{He} \to {}^{3}\,{}^{4}\mathrm{He} + p + \pi^-$	5	$2{,}3 \pm 0{,}6$ / $2{,}7 \pm 0{,}7$; $2{,}9 \pm 0{,}6$ / $2{,}6 \pm 0{,}5$; $2{,}2 \pm 0{,}7$ / $2{,}8 \pm 0{,}7$; $3{,}1 \pm 0{,}7$ / $3{,}3 \pm 0{,}6$; $2{,}9 \pm 0{,}6$ / $2{,}9 \pm 0{,}7$
$^{7}_{\Lambda}\mathrm{He} \to {}^{6}\mathrm{He} + p + \pi$	1	$3{,}8 \pm 0{,}5$
$^{7}_{\Lambda}\mathrm{He} \to \alpha + t + \pi^-$	1	$4{,}1 \pm 0{,}6$
$^{7}_{\Lambda}\mathrm{He} \to {}^{7}\mathrm{Li} + \pi^-$	1	$3{,}5 \pm 0{,}6$
$^{6}_{\Lambda}\mathrm{He} \to \alpha + p + n + \pi^-$ / $^{7}_{\Lambda}\mathrm{He} \to \alpha + d + n + \pi^-$	1	$3{,}2 \pm 2{,}6$ / $3{,}9 \pm 2{,}6$
$^{5}_{\Lambda}\mathrm{He} \to \alpha + p + \pi^-$	2	$3{,}4 \pm 0{,}6$ $3{,}2 \pm 0{,}4$
$^{4}_{\Lambda}\mathrm{He} \to p + p + d + \pi^-$	1	$3{,}1 \pm 0{,}7$
$^{7}_{\Lambda}\mathrm{Li} \to {}^{6}\mathrm{Li} + p + \pi^-$	2	$5{,}3 \pm 0{,}6$ $5{,}9 \pm 0{,}5$
$^{8}_{\Lambda}\mathrm{Li} \to {}^{7}\mathrm{Li} + p + \pi^-$	1	$6{,}2 \pm 0{,}5$
$^{9}_{\Lambda}\mathrm{Li} \to {}^{9}\mathrm{Be} + \pi^-$	2	$7{,}3 \pm 0{,}8$ $8{,}5 \pm 0{,}6$
$^{9}_{\Lambda}\mathrm{Li} \to \alpha + \alpha + n + \pi^-$	1	$5{,}3 \pm 2{,}8$
$^{8}_{\Lambda}\mathrm{Li} \to p + \alpha + t + \pi^-$	1	$6{,}9 \pm 0{,}6$
$^{8}_{\Lambda}\mathrm{Li} \to \alpha + \alpha + \pi^-$	3	$6{,}4 \pm 0{,}5$ $6{,}2 \pm 0{,}6$ $6{,}5 \pm 0{,}7$
$^{11}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{10}\mathrm{B} + n + \pi^-$	1	$7{,}5 \pm 2{,}5$
$^{10}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{9}\mathrm{Be} + p + \pi^-$	1	$8{,}6 \pm 0{,}8$
$^{10}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to \alpha + \alpha + p + n + \pi^-$	2	$9{,}3 \pm 3{,}2$ $8{,}4 \pm 3{,}0$
$^{10}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{10}\mathrm{B} + \pi^-$	1	$8{,}7 \pm 0{,}8$
$^{11}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{6}\mathrm{Li} + \alpha + n + \pi^-$	1	$9{,}6 \pm 2{,}9$
$^{10}_{\Lambda}\mathrm{B} \to \alpha + \alpha + p + p + \pi^-$	1	$8{,}4 \pm 0{,}9$
$^{11}_{\Lambda}\mathrm{B} \to \alpha + \alpha + p + d + \pi^-$	1	$9{,}7 \pm 0{,}7$
$^{11}_{\Lambda}\mathrm{B} \to {}^{6}\mathrm{Li} + \alpha + p + \pi^-$	1	$9{,}3 \pm 0{,}7$
$^{14}_{\Lambda}\mathrm{C} \to {}^{9}\mathrm{Be} + \alpha + p + \pi^-$	1	$12{,}2 \pm 0{,}9$
$^{14}_{\Lambda}\mathrm{C} \to {}^{14}\mathrm{N} + \pi^-$	1	$12{,}5 \pm 0{,}9$
$^{17}\,{}^{16}_{\Lambda}\mathrm{N} \to {}^{13}\,{}^{12}\mathrm{C} + \alpha + \pi^-$	1	$14{,}5 \pm 0{,}9$ / $14{,}3 \pm 0{,}9$

Nous avons cherché tout spécialement à identifier des hyperfragments éventuels $^{3}_{\Lambda}\mathrm{He}$ non connus et dont l'existence théorique est contestée [3]. Aucun événement de ce genre n'a pu être mis en évidence.

L'obtention de l'énergie de liaison du $^{7}_{\Lambda}\mathrm{He}$ est d'une grande importance théorique pour l'étude des noyaux miroirs $^{7}_{\Lambda}\mathrm{He}$ — $^{7}_{\Lambda}\mathrm{Be}$. Ces hyperfragments sont très mal connus, leur fréquence de production étant très faible.

L'une des étoiles semble être due à la désintégration d'un hyperfragment $^{6}_{\Lambda}\mathrm{He}$, mais cet événement n'a pu être interprété de façon univoque. On sait que l'existence du noyau $^{6}_{\Lambda}\mathrm{He}$ n'est pas encore confirmée de façon certaine.

La distribution angulaire des hyperfragments dans le système du laboratoire montre une légère prédominance d'éjection vers l'avant non expliquée par l'entraînement du centre de masse. Le rapport avant/arrière est égal à $1,85 \pm 0,25$. Pour les K^- de 800 MeV/c, ce rapport mal connu est environ $\sim 3,3 \pm 3,0$ (4). Ceci nous indique que, comme pour les fragments nucléaires ordinaires, l'éjection des hyperfragments n'est pas entièrement expliquée par la théorie de l'évaporation.

La distribution des hyperfragments en fonction de leur charge Z (*fig.* 3) indique l'existence d'un maximum pour $Z = 2$. Nous avons déjà observé l'éjection privilégiée des hyperfragments mésiques de charge $Z = 2$ dans les interactions de protons et de pions rapides. La distribution du nombre de branches dans les hyperfragments mésiques est la même que celle obtenue dans les interactions de protons et de pions rapides (*fig.* 4).

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) Exposition coopérative d'un empilement au P. S. du C. E. R. N. le 7 mars 1962 à Genève en collaboration avec Hambourg et Milwaukee (U. S. A.), avec la collaboration de MM. Lock, Combe et Toner.

(2) G. BAUMANN et al., *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3839.

(3) R. H. DALITZ, Communication.

(4) B. D. JONES et al., *Conférence internationale d'Aix-en-Provence*, 1961, p. 363.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Asymétries dans la diffusion élastique par le calcium de deutons de 22 MeV polarisés vectoriellement.* Note (*) de MM. **René Beurtey, Robert Chaminade, Alain Falcoz,** Mlle **Marie-Madeleine Faure,** MM. **Robert Maillard, David McDaniels, Takashi Mikumo, André Papineau, Larry Schecter** et **Jacques Thirion,** présentée par M. Francis Perrin.

Un nouveau dispositif expérimental de production d'un faisceau de deutons de polarisation élevée et d'un ensemble de détection à plusieurs angles a permis aux auteurs d'entreprendre une étude systématique des distributions angulaires du paramètre de polarisation vectorielle dans les diffusions élastiques de deutons de 22 MeV et réactions (d, p). Les résultats concernant la diffusion élastique sur le calcium sont présentés.

Par rapport au système précédemment décrit [1], deux améliorations ont été apportées, concernant la polarisation du faisceau de deutons [2] et le dispositif de détection [3].

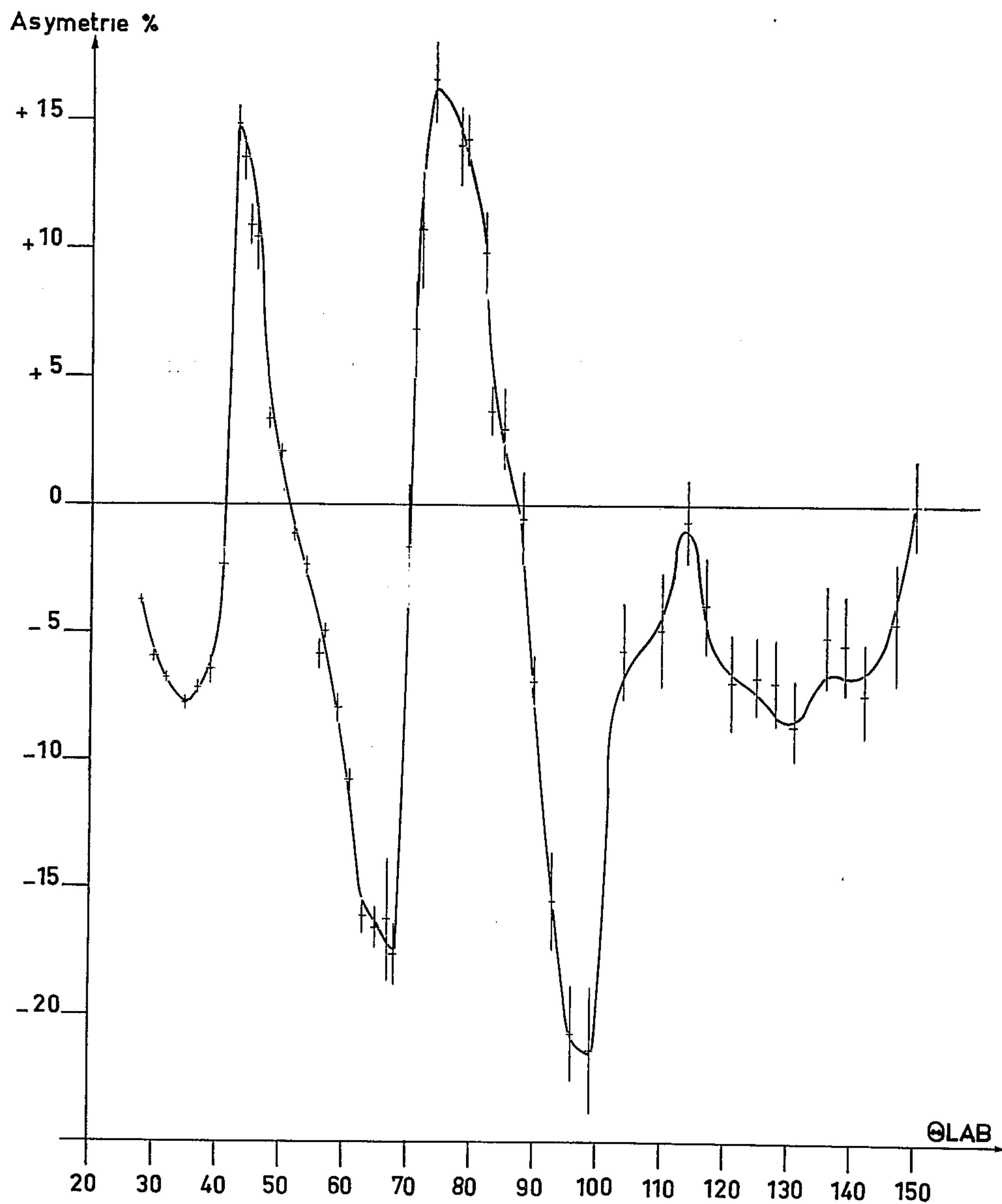
a. Polarisation du faisceau. — Un nouveau type de transition sur les niveaux de l'atome de deutérium a été utilisé, selon le principe donné par A. Abragam et J. M. Winter [4], permettant d'obtenir une polarisation vectorielle des deutons dans le jet de deutérium de $(-2/3)$. La transition se fait à environ 8 gauss en passage adiabatique avec une fréquence de 7,5 MHz et une puissance de 5 W environ. La valeur opposée, $(+2/3)$, peut également être obtenue par l'adjonction de deux transitions supplémentaires : une deuxième transition en champ magnétique élevé précédemment décrite [5] opère la transition $(F = 3/2,\ M_F = 1/2 \rightarrow F = 1/2,\ M_F = -1/2)$; un troisième système enfin, identique au premier (8 gauss, 7,5 MHz).

Une horloge commandant la coupure et la mise en service de la troisième transition, pendant des temps rigoureusement égaux et de l'ordre de 1 s, permet de donner périodiquement à la polarisation ces deux valeurs opposées. L'avantage obtenu consiste en ce qu'un seul détecteur suffit pour mesurer des asymétries, et permet d'éviter par conséquent toute erreur due à des facteurs géométriques (non équivalence de détecteurs droite-gauche, erreur de position de l'impact du faisceau sur la cible).

En réalité, au cours de l'expérience décrite, l'efficacité de la transition en champ faible n'était pas égale à 1 ; il existait, de plus, un fond continu de deutérium dans le cyclotron. L'ensemble réduisait les valeurs de $\pm 2/3$ à $\pm 40\ \%$ environ; cette valeur a été confirmée en comparant l'asymétrie dans la réaction $^{12}C\,(d, p)\,^{13}C$ à celle obtenue précédemment dans la même réaction [1].

b. Ensemble de détection. — Le dispositif de détection comportait deux plastiques scintillants suivis de photomultiplicateurs. Devant chacun de ces deux détecteurs mesurant l'énergie des particules émises, un ensemble

de quatre compteurs proportionnels donnait une impulsion indiquant la position angulaire de ces particules. L'impulsion issue des photomultiplicateurs était, après amplification, dirigée sur un analyseur de



Asymétries $N_+ - N_-/N_+ + N_-$, les signes ± correspondant au signe de la polarisation, en fonction des angles pour des détecteurs situés à gauche.

4 096 canaux décomposé en 16 sections de 256 canaux, l'orientation sur ces 16 voies étant commandée, d'une part par les huit compteurs proportionnels (position angulaire), d'autre part par l'horloge inversant le signe de la polarisation. Une comparaison des spectres deux par deux donne la valeur de l'asymétrie.

Résultats. — Asymétries dans la diffusion élastique par le ^{40}Ca. Les résultats sont présentés sur la figure. Les erreurs indiquées sont les erreurs statistiques. On constate une oscillation périodique de l'asymétrie liée probablement à la diffraction par le noyau. La forme de la courbe pour les angles inférieurs à 105° présente une analogie frappante avec celles calculées par Brockmann [6] dans le cas de deutons de 21,6 MeV diffusés par le nickel; en particulier, les valeurs nulles de l'asymétrie correspondent aux minimums de la section efficace étudiée par ailleurs.

Des calculs sont en cours à Saclay [7] pour comparer ces résultats aux valeurs données par un modèle optique tenant compte de différents potentiels dépendant du spin.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) R. Beurtey, P. Darriulat, R. Maillard, A. Papineau et J. Thirion, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 279.

(2) J. Thirion et al. (sous presse).

(3) R. Chaminade et al. (sous presse).

(4) A. Abragam et J. M. Winter, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1099.

(5) R. Beurtey, A. Papineau et J. Thirion, *Nuovo Cimento*, 19, suppl. n° 2, 1961, p. 207.

(6) Brockmann (sous presse).

(7) Raynal (sous presse).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Remarques sur la distribution des pores dans le bioxyde d'uranium fritté sous hydrogène.* Note (*) de MM. **Bernard François, Roger Delmas, Roger Caillat** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude micrographique du bioxyde d'uranium fritté sous hydrogène montre que deux conditions sont favorables à la localisation des porosités résiduelles aux joints des grains : l'augmentation de la surface spécifique de la poudre de bioxyde d'uranium soumis au frittage; l'accroissement de la vitesse avec laquelle est atteinte la température de frittage.

L'aspect micrographique d'un échantillon de bioxyde d'uranium fritté sous atmosphère d'hydrogène est généralement conforme à la figure 1 (la microstructure est révélée par bombardement d'ions d'argon).

Les porosités résiduelles se répartissent en deux groupes : d'une part quelques gros pores situés dans les joints de grains (porosité intergranulaire), rassemblés parfois en plages où leur concentration est plus élevée, d'autre part des petits pores, beaucoup plus nombreux, distribués au hasard (porosité intragranulaire).

Par opposition à ce faciès, la porosité peut être située presque exclusivement aux joints de grains, comme le montre la figure 2. La dimension moyenne des grains est alors plus élevée que dans le cas précédent.

Il est possible d'obtenir l'un ou l'autre des deux types de répartition pour des frittés de densités voisines.

Or la variation de certains paramètres dont dépend le frittage influe directement sur l'apparition de l'un de ces deux faciès : l'accroissement de la surface spécifique de la poudre de bioxyde d'uranium favorise la localisation des pores aux joints des grains; l'augmentation de la vitesse avec laquelle le comprimé atteint la température de frittage a le même effet.

Les faits expérimentaux qui nous ont amenés à ces deux conclusions étaient les suivants :

1° Le trioxyde d'uranium, issu de la calcination de l'uranate d'ammonium à 380°C, est réduit soit vers 400°C, ce qui donne un bioxyde de 10 à 15 m^2/g de surface spécifique, soit vers 680°C, opération qui conduit à une poudre de 5 m^2/g environ.

Dans l'expérience décrite ci-dessous les deux poudres étudiées avaient précisément des surfaces de 15 m^2/g (poudre A) et 5,7 m^2/g (poudre B); après avoir subi une réoxydation ménagée, leurs rapports O/U étaient respectivement de 2,15 et 2,06. Ces poudres ont été comprimées sans incorporation de liant en orthocylindres de diamètre 10 mm, par application d'une pression de 5 t/cm^2; les densités apparentes des comprimés étaient alors de 5,9 g/cm^3. Ces comprimés ont ensuite subi un frittage à 1600°C dans l'hydrogène λ, la vitesse de montée en température étant de 1,5°C/mn et la durée de maintien à la température maximale de 5 h.

Les distributions de pores sont du type intergranulaire pour les échantillons provenant de la poudre la plus divisée (*fig.* 3), et du type intragranulaire pour ceux préparés à partir de l'autre poudre (*fig.* 4); les densités apparentes obtenues étant alors respectivement de 97,5 et 96 % de la densité théorique.

2° Les échantillons comprimés, préparés dans les conditions définies ci-dessus, à partir de la poudre B ont été frittés dans l'hydrogène pendant 5 h à 1600°C, mais en adoptant deux allures de chauffe très différentes pour atteindre cette température : dans le premier cas, la vitesse de montée en température était de 1,5°C/mn; dans le second, après avoir effectué des traitements isothermes de réduction à 400°C, puis à 650°C, les échantillons étaient portés de 900°C, température du début de frittage, à 1600°C, à la vitesse de 100°C/mn.

Les aspects micrographiques correspondants sont représentés par les figures 4 et 5 et montrent qu'une mise en température rapide favorise l'apparition de la porosité intergranulaire.

3° L'effet simultané de ces deux paramètres peut être mis en évidence en traitant pendant une durée de 5 h à 1600°C, suivant le cycle rapide défini ci-dessus, des échantillons provenant de poudre de bioxyde d'uranium de grande surface : 12 m^2/g.

La porosité résiduelle est alors uniquement intergranulaire et la densité apparente est faible (*fig.* 6).

(*) Séance du 2 janvier 1963.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. (G × 400). — Densité : 98,5 % densité théorique. Température de frittage : 1700°C. Atmosphère : hydrogène. Répartition « intragranulaire » de la porosité.

Fig. 2 (G × 400). — Densité : 98,5 % densité théorique. Température de frittage : 1700°C. Atmosphère : hydrogène. Répartition « intergranulaire » de la porosité.

Fig. 3 (G × 800). — Densité : 97,5 % densité théorique. Frittage de 5 h à 1600°C. Approche lente. Poudre de UO_2 de 15 m^2/g.

Fig. 4 (G × 800). — Densité : 96 % densité théorique. Frittage de 5 h à 1600°C. Approche lente. Poudre de UO_2 de 5,7 m^2/g.

Fig. 5. (G × 400). — Densité : 93,5 % densité théorique. Frittage de 5 h à 1600°C. Approche rapide. Poudre de UO_2 de 5,7 m^2/g.

Fig. 6 (G × 400). — Densité : 86 % densité théorique. Frittage de 5 h à 1600°C. Approche rapide. Poudre de UO_2 de 12 m^2/g.

(*Département de Métallurgie, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble.*)

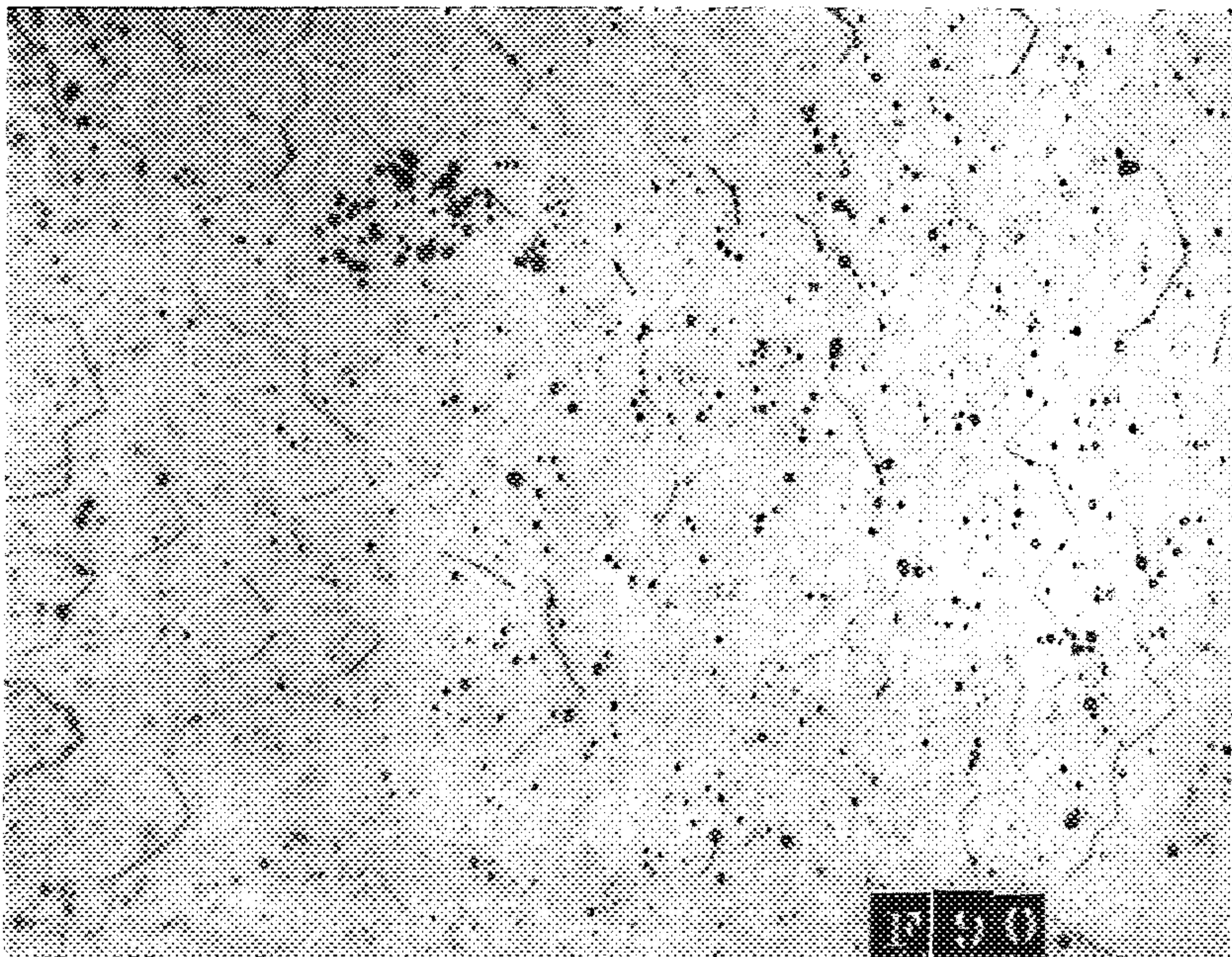


Fig. 1.

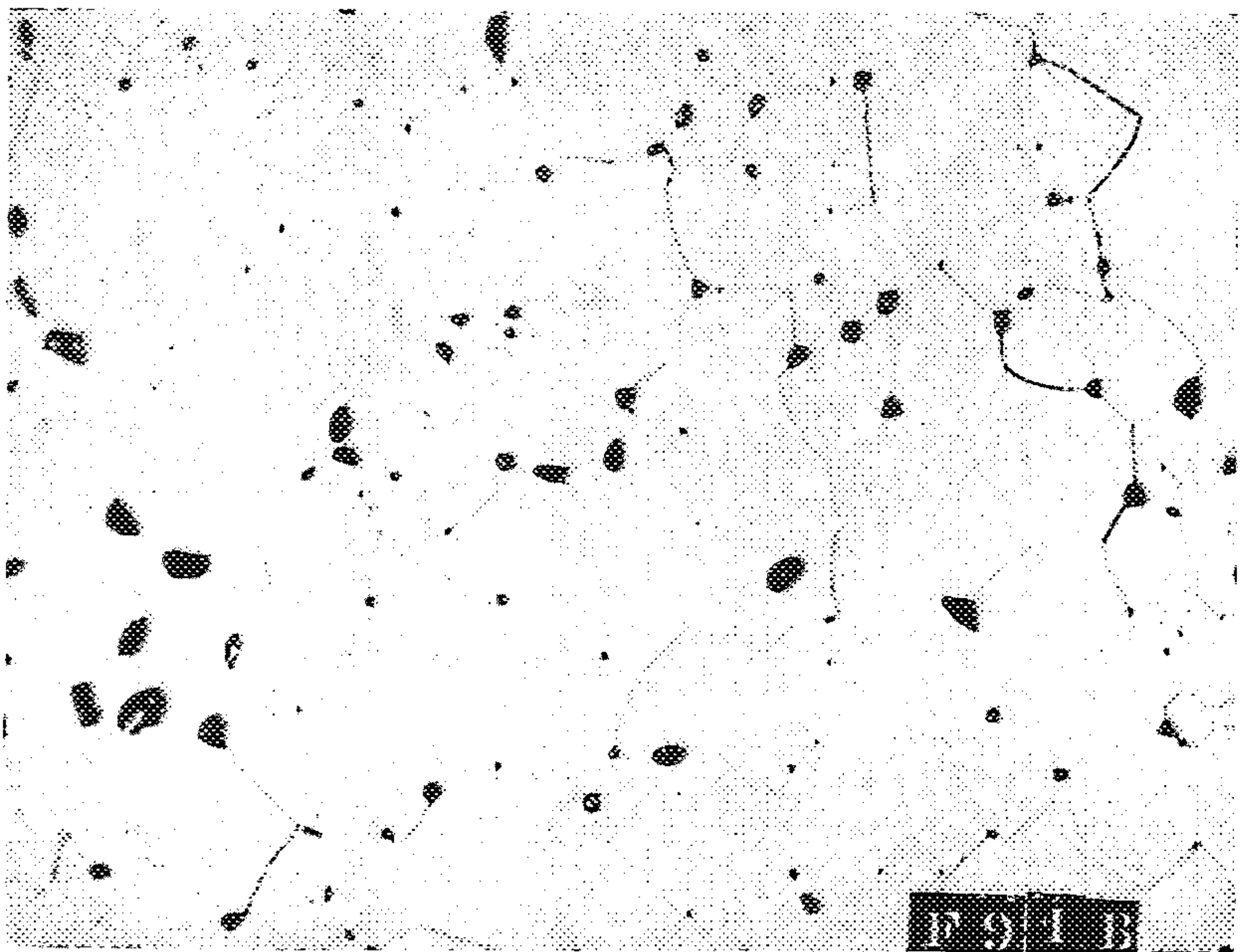


Fig. 2.

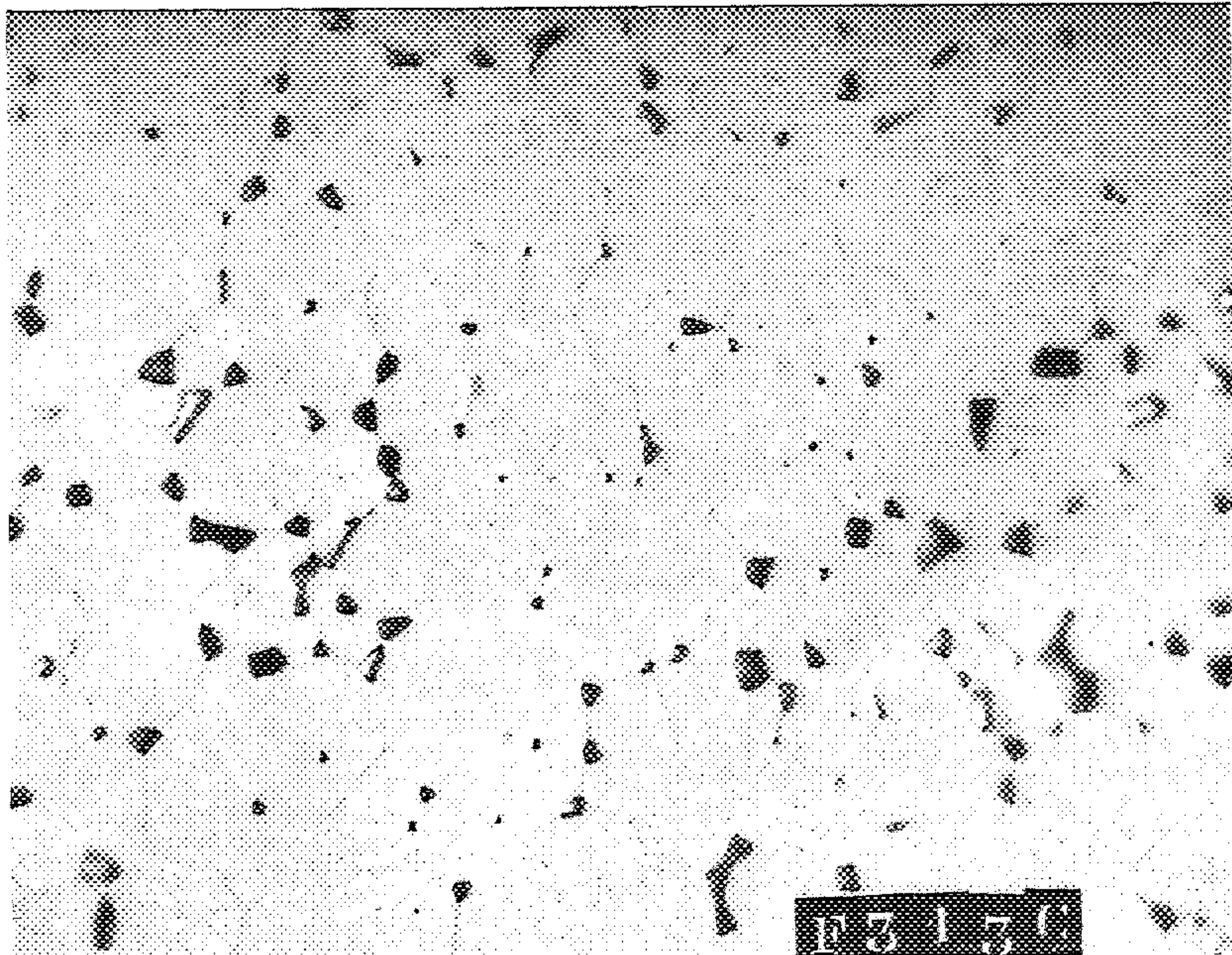


Fig. 3.

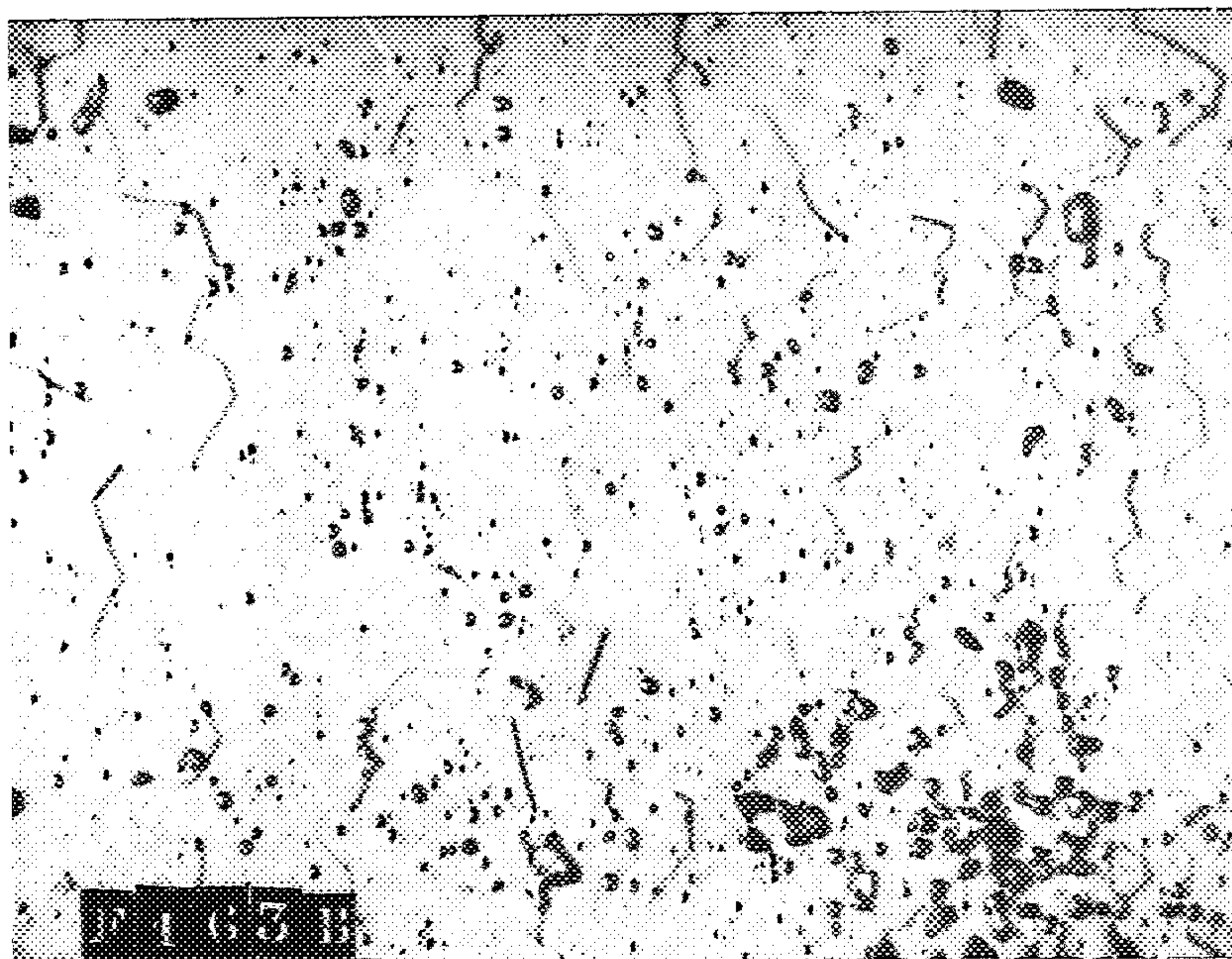


Fig. 4.

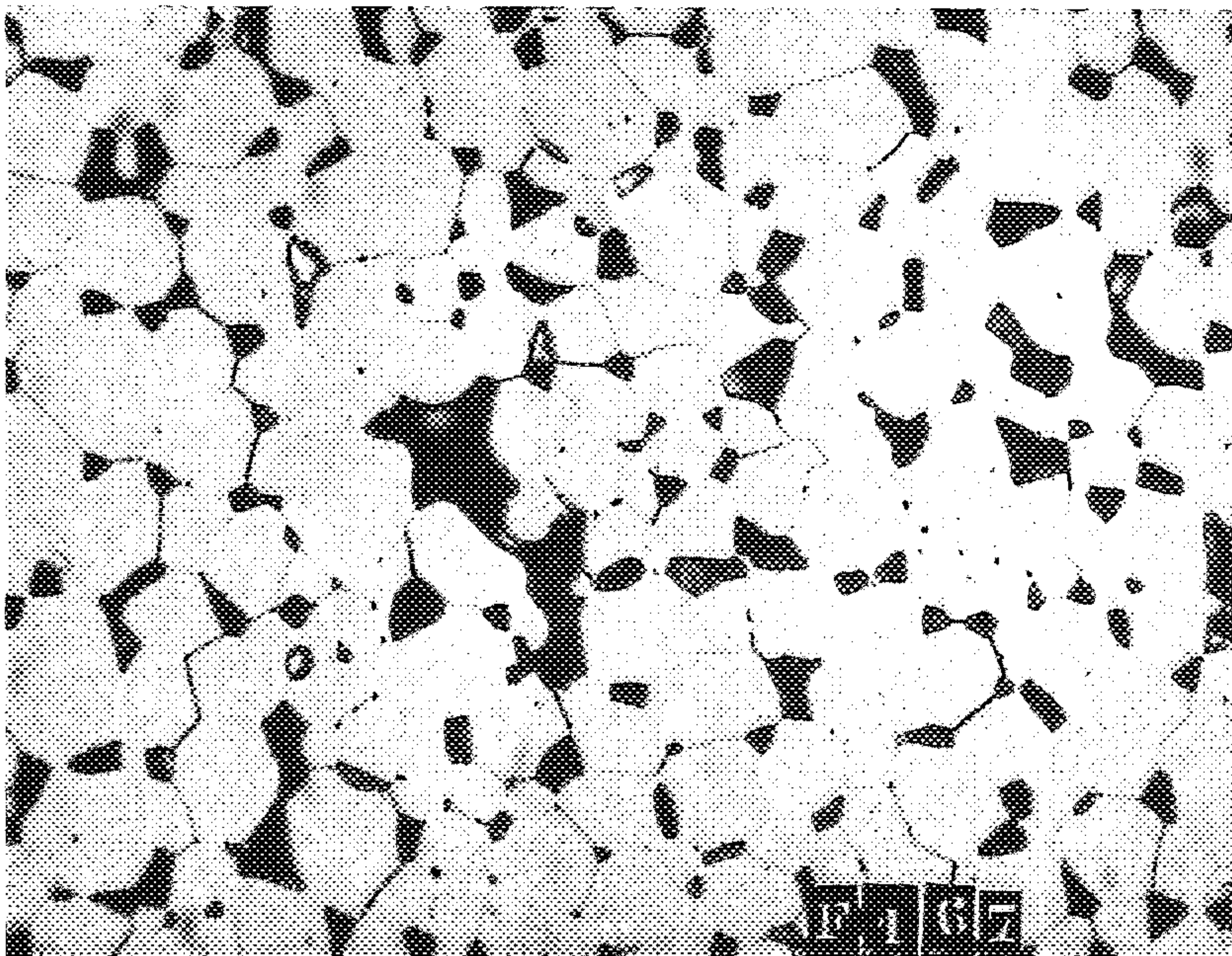


Fig. 5.

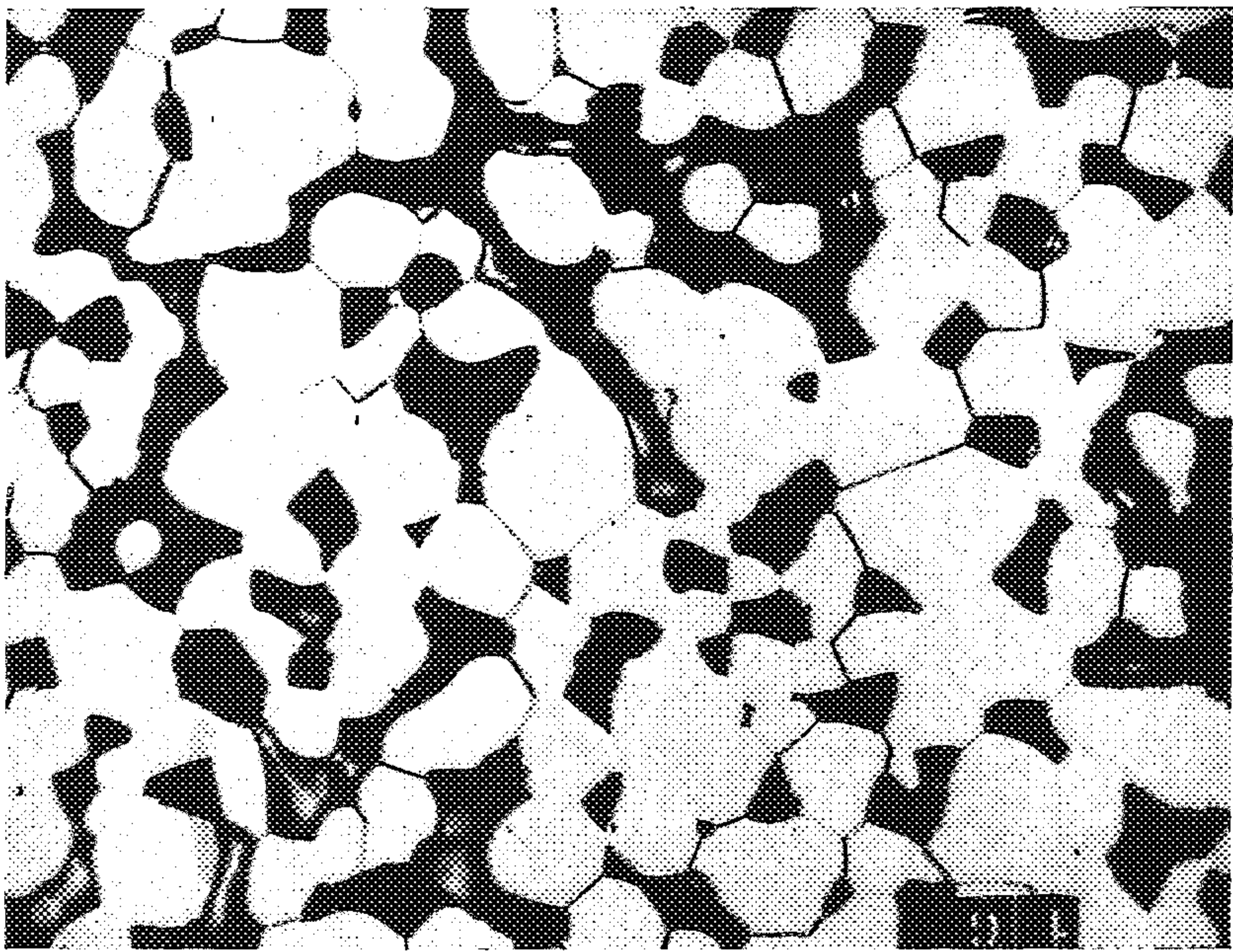


Fig. 6.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'échange d'ions sur des suspensions colloïdales du type lamellaire. Application aux argiles.* Note de M. **Walter Mabaret du Basty**, présentée par M. Paul Pascal.

Le mécanisme d'échange ionique sur des suspensions colloïdales du type lamellaire peut être étudié à partir des concepts d'équilibre d'adsorption du type « Langmuir » et de la notion de double couche. Ce traitement permet de faire apparaître des grandeurs thermodynamiques intéressantes telles que l'énergie différentielle d'adsorption des ions, la densité de charge superficielle de la suspension ou le potentiel électrique au niveau de la première couche ionique adsorbée.

Nous sommes partis d'une suspension idéalement plane et impénétrable d'épaisseur négligeable devant les autres dimensions et douée d'une charge superficielle négative. Cette charge négative caractéristique de la suspension est contrebalancée par une atmosphère de cations compensateurs, dont la distribution dans la phase liquide est conforme aux théories classiques de la double couche ionique [(1), (3)].

Le système que nous étudions comporte la suspension accompagnée de ses cations compensateurs et un électrolyte contaminant.

Nous écrivons qu'à l'équilibre, la vitesse d'adsorption de chaque cation (l'anion n'intervenant pas au niveau de la surface) est, en moyenne, égale à sa vitesse de désorption par un traitement analogue à celui de Langmuir (2). Nous trouvons ainsi

$$\theta_1 e^{-\frac{W_1}{RT}} = k_1[1 - (\theta_1 + \theta_2)]\,C_1,$$
$$\theta_2 e^{-\frac{W_2}{RT}} = k_2[1 - (\theta_1 + \theta_2)]\,C_2;$$

θ_i, fraction de surface couverte par le cation d'indice i;
W_i, énergie spécifique d'adsorption du cation d'indice i;
C_i, concentration molaire du cation d'indice i au cœur de la solution, à l'équilibre;
k_i, constante dépendant de la température absolue et de la masse du cation;
l'indice 1 se rapporte au cation compensateur.

Nous introduisons un paramètre X défini par l'égalité

$$V = X\Sigma;$$

V, volume total de la phase liquide;
Σ, surface totale de la suspension.

Les formulations procèdent des considérations suivantes :

1. Le potentiel électrique ψ et la densité de charge volumétrique ρ sont liés, dans la partie diffuse de la double couche, par l'équation générale

de Poisson :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{D}\rho = -\frac{4\pi\mathcal{F}}{D}\left[z_1 C_1 e^{-\frac{\mathcal{F}z_1\psi}{RT}} + z_2 C_2 e^{-\frac{\mathcal{F}z_2\psi}{RT}} - (z_1 C_1 + z_2 C_2)\, e^{+\frac{\mathcal{F}z_3\psi}{RT}}\right]$$

(on a supposé, par commodité, que la charge d'espace était répartie d'une façon homogène dans une direction tangentielle à la surface; ψ devient alors une fonction de la seule variable x, distance à la paroi comptée à partir de la première couche adsorbée).

D, constante diélectrique du solvant;
ε, charge élémentaire;
$\mathcal{F}$, constante de Faraday;
R, constante des gaz parfaits;
T, température absolue;
z_i, valence de l'ion d'indice i.

2. La quantité totale des cations compensateurs est constante. On montre que cette condition s'écrit

$$\theta_1 = 1 - \alpha C_1,$$

où α s'exprime par

$$\alpha = \frac{\Sigma}{A}\int_0^X e^{-\frac{z_1\varepsilon}{RT}\psi(x)}\,dx,$$

A, nombre total des cations échangeables;
$\psi(x)$, potentiel électrique au point d'abscisse x.

3. La neutralité électrique du système est satisfaite, cette condition nous donne la relation supplémentaire

$$A\mathcal{F}z_1[1 - (\theta_1 + \theta_2)] = -\frac{D\Sigma}{4\pi}\left[\frac{d\psi}{dx}\right]_0^X.$$

Nous avons étudié le système d'équations ainsi défini sur l'exemple du couple « montmorillonite calcique-ClNH$_4$ ».

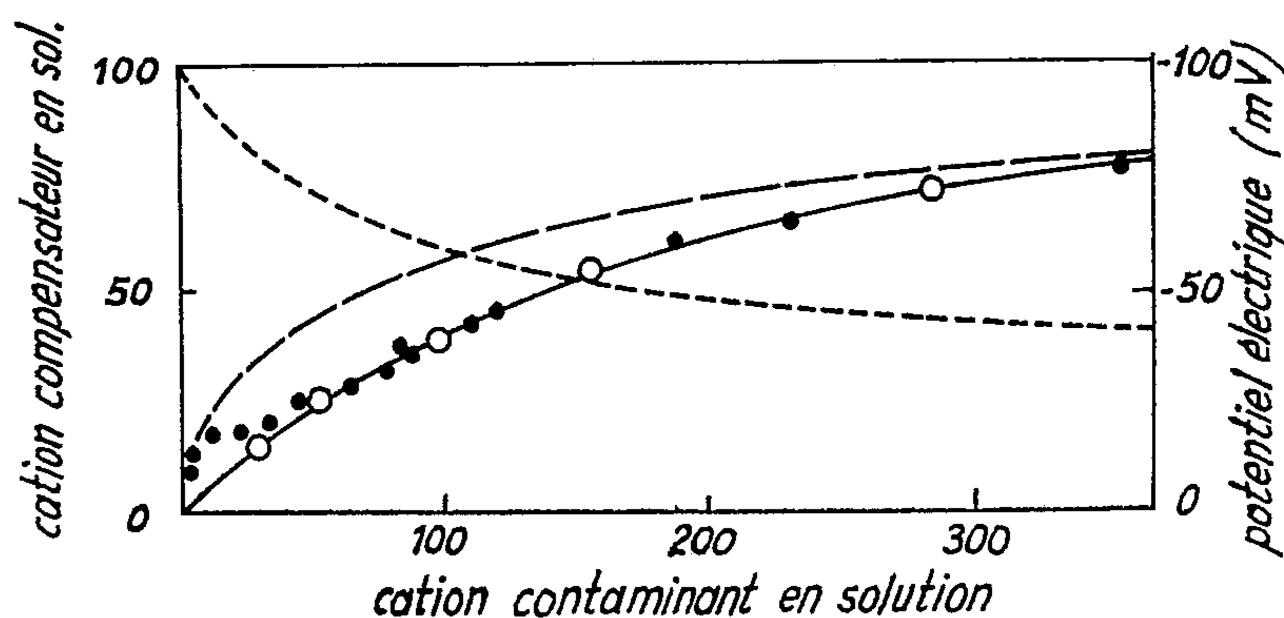


Fig. 1.

Le traitement numérique du problème nous a conduits aux isothermes des figures 1, 2 et 3 où sont également représentés les points expérimentaux obtenus par dosage des ions en solution à l'équilibre. Les points cerclés

ont été empruntés à la littérature ([1]) et les concentrations ont été exprimées en milliéquivalents pour 100 g d'argile.

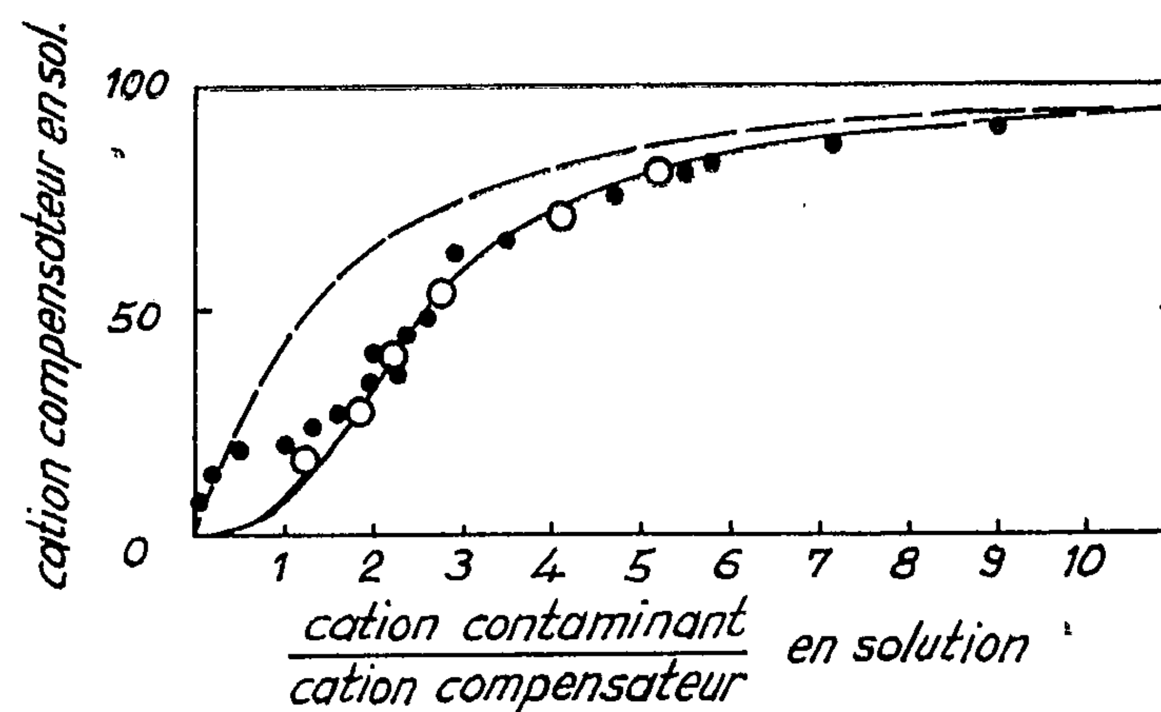


Fig. 2.

Si l'on fait abstraction de la double couche, les isothermes sont des hyperboles (*fig.* 1 et 2). Ces hyperboles se transforment en des droites dans le système des coordonnées de la figure 3. Ce sont des asymptotes

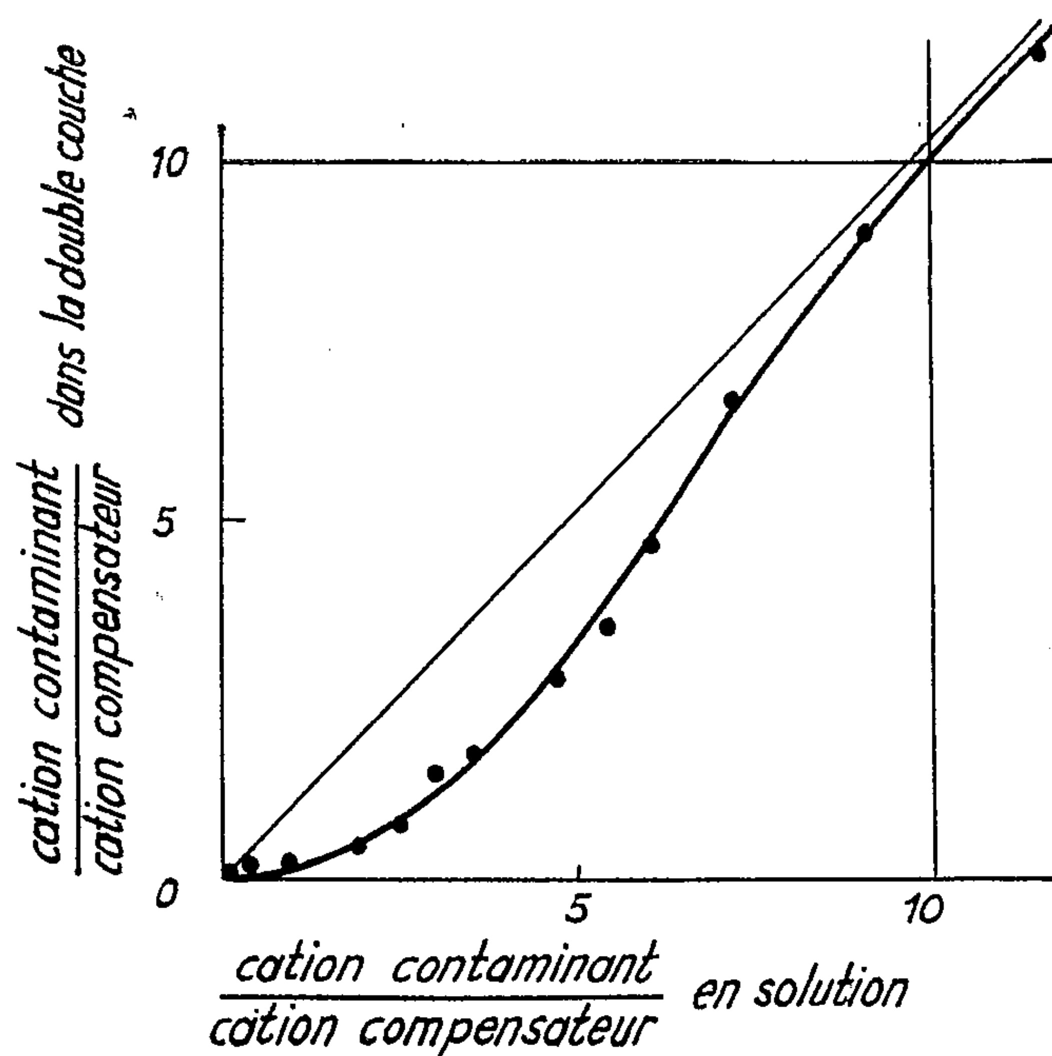


Fig. 3.

pour les isothermes réelles et leur pente permet de connaître directement l'énergie différentielle d'adsorption des deux cations en présence.

Le potentiel électrique calculé au voisinage de la surface des suspensions décroît régulièrement quand la concentration en électrolytes aug-

mente (*fig.* 1) et l'on note une correspondance satisfaisante entre les valeurs théoriques et celles qui ont été trouvées à propos de l'argile pour le potentiel électrocinétique [5].

(1) VERVEY et OVERBEEK, *Theory of the stability of lyophobic colloïds*, Elsevier Publishing Cy, Amsterdam, 1948.

(2) B. H. W. TRAPNELL, *Chemisorption*, London Butterworth Scientific Publication, 1955, p. 110.

(3) H. R. KRUYT, *Colloïd Science*, I, Elsevier Pub. Cy, Amsterdam.

(4) MOREL, *Étude expérimentale des phénomènes d'échanges sur les différents minéraux argileux* (*Thèse*, Paris, 1956).

(5) H. JENNY et R. F. REITEMEIER, *J. Phys. Chem.*, 39, 1935, p. 593.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Quelques observations concernant la structure du protoxyde de fer.* Note de MM. **Jack Manenc**, **Jacques Bourgeot** et **Jacques Bénard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les satellites, qui apparaissent sur les diagrammes de rayons X au début de la décomposition du protoxyde riche en fer, sont dus à la précipitation d'une phase métastable différente de la magnétite. Cette phase correspond à une surstructure qu'on trouve après trempe dans le protoxyde riche en oxygène.

Nous avons montré dans une Note précédente l'existence d'un stade de précipitation au début de la décomposition du protoxyde de fer [1]. Ce stade existe dans les échantillons saturés en fer entre 600 et 1100°C et soumis à un revenu au-dessous de 350°C. Il se manifeste sur les diagrammes de rayons X par l'apparition de nœuds satellites au voisinage des taches de Bragg de la matrice. Il précède le deuxième stade de la transformation qui correspond lui-même à la précipitation de la magnétite et à la formation simultanée de protoxyde enrichi en fer [2]. On pouvait se demander si les satellites sont produits par des plaquettes de magnétite cohérentes avec le protoxyde ou par une phase métastable, de structure voisine de celle de la matrice et plus riche qu'elle en oxygène.

Les résultats qui vont être exposés montrent que c'est cette dernière interprétation qui doit être retenue. On constate en effet sur les diagrammes, en plus des satellites, des taches diffuses qui apparaissent au cours du revenu. Pour bien mettre en évidence le phénomène, nous avons préparé par recristallisation des gros cristaux à partir de plaquettes de fer pur (impureté principale de silicium $< 0,008\,\%$), oxydées complètement dans de l'ydrogène humide; ces gros cristaux ont été homogénéisés en contact avec du fer (16 h à 1250°C). Après trempe à l'eau à partir de 1000°C les diagrammes de rayons X ne montrent pas de diffusion anormale. Si la trempe est moins efficace on décèle une diffusion très faible. Au cours des revenus, par exemple à 250°C, les taches diffuses dont il a été parlé plus haut apparaissent en même temps que les satellites. Elles sont intenses après 2 h de traitement. La figure 1 *a* montre leur disposition autour de la réflexion (200) de la matrice. Le diagramme a été obtenu à l'aide d'un échantillon monocristallin par la méthode du cristal oscillant en rayonnement monochromatique K_α du cobalt; l'oscillation était de $\pm$ 10° de part et d'autre de l'angle de réflexion correspondant à (200). Par leur position dans l'espace réciproque, les taches supplémentaires peuvent être attribuées à une surstructure dont la plus grande distance réticulaire est 2,5 fois environ le paramètre de la maille de la matrice. La figure 1 *b* montre les satellites près de la réflexion (200) du protoxyde; le temps de pose a été plus court que pour la figure 1 *a*. Après un revenu de plus longue durée (4 h à 250° C), les réflexions de la magnétite sont présentes, mais à des emplacements diffé-

rents de ceux des taches de surstructure. Elles sont faciles à identifier puisque les plans {100} restent parallèles à ceux du protoxyde et que le paramètre de la maille est un peu inférieur au double du paramètre de ce dernier : l'examen micrographique montre d'ailleurs que Fe_3O_4 précipite à ce stade en dendrites ([2]).

Il existe donc une phase P′ différente du protoxyde initial P et de la magnétite. Cette phase est métastable et n'apparaît que transitoirement au cours de la décomposition. Sa structure, très voisine de celle de P, pourrait résulter du rassemblement, avec ordonnancement, des lacunes de fer. P′ serait riche en oxygène et en équilibre métastable avec du protoxyde P riche en fer dans un certain domaine de composition; son importance relative devrait donc augmenter avec la teneur en oxygène de la matrice. Pour le vérifier, des oxydes riches en oxygène de composition Fe_yO ont été préparés, y variant de 0,914 à 0,884. L'équilibre a été obtenu par un traitement de 64 h à 1050°C dans une atmosphère d'hydrogène humide de composition contrôlée. Le refroidissement était assez rapide pour éviter la précipitation de la magnétite, sauf dans l'oxyde le plus pauvre en fer.

Pour $y = 0,910$ environ les taches de surstructures fines et intenses caractéristiques de P′, sont présentes sur les diagrammes de cristal tournant en l'absence de tout vieillissement. La figure 2 *a* montre leur disposition autour de la réflexion correspondant à (200) de la maille type NaCl, la figure 2 *b* autour du nœud central. Elles sont en général reliées par des traînées diffuses sur les rangées ⟨100⟩ de l'espace réciproque. Ces taches n'existent qu'au voisinage des réflexions de la structure type NaCl. Cependant, après trempe énergique à partir de températures comprises entre 650 et 1000°C, elles ne sont intenses que si cette température est inférieure à 700°C environ, ce qui indiquerait un passage ordre-désordre vers cette température.

Pour les échantillons très riches en oxygène ($y = 0,890$ environ) de nouvelles taches de surstructure apparaissent à mi-distance des précédentes. Le diagramme de la figure 3 *a* montre leur disposition au voisinage du nœud (200) et la figure 3 *b* autour du nœud central. Nous appellerons P″

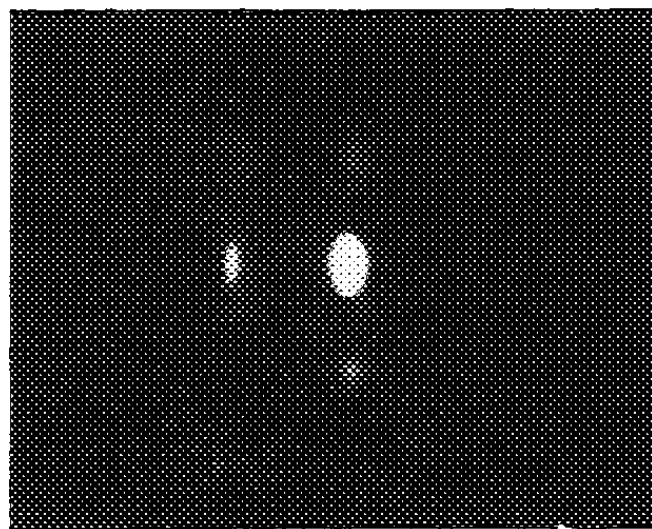
EXPLICATION DES FIGURES.

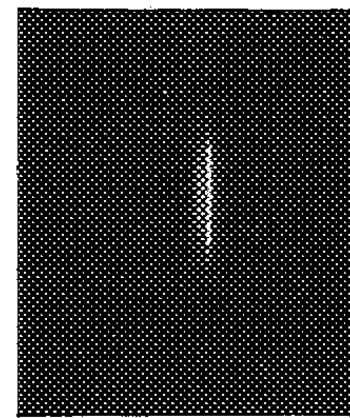
Fig. 1.

(*a*) Réflexion (200) et taches supplémentaires, échantillon vieilli 2 h à 250° C.
(*b*) Satellites au voisinage de la réflexion (200) (G × 5).

Fig. 2. — $y = 0,91$. Disposition des taches de surstructure.
(*a*) Emplacement de la réflexion (200).
(*b*) Autour du centre.

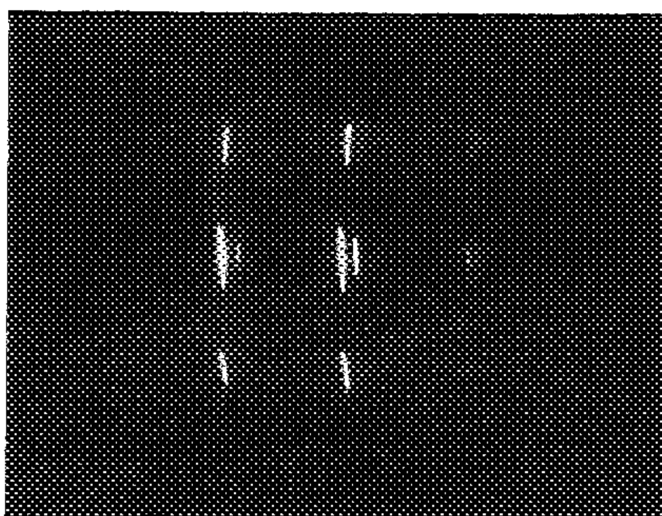
Fig. 3. — $y = 0,89$. Disposition des taches de surstructure.
(*a*) Emplacement de la réflexion (200).
(*b*) Autour du centre.

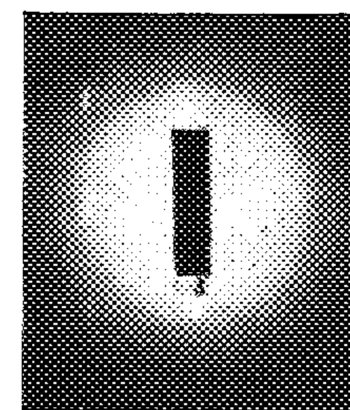




(*a*) (*b*)

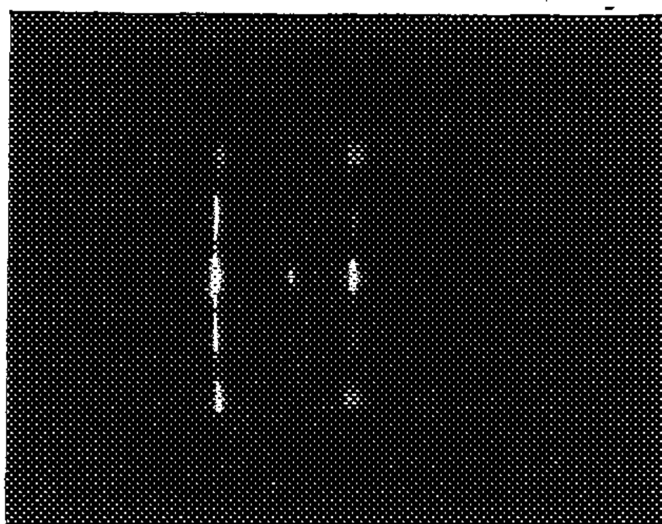
Fig. 1.

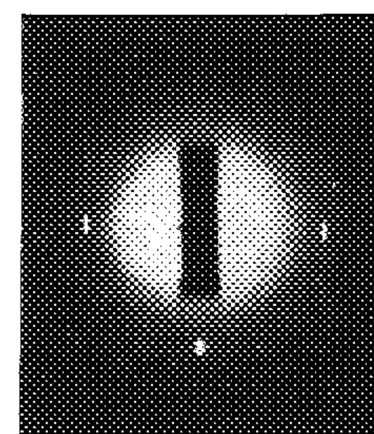




(*a*) (*b*)

Fig. 2.





(*a*) (*b*)

Fig. 3.

cette nouvelle structure. Elle correspond approximativement à une maille de paramètre 5 fois plus grand que celui de P. Les taches de surstructure de P″ sont présentes après trempe à l'eau à partir de 900°C; mais si la trempe est trop lente les réflexions de la magnétite formée à haute température deviennent visibles. De plus, un échantillon de cette composition, maintenu 1 h à 700°C puis trempé à l'eau donne un diagramme où coexistent les taches de la magnétite et celles de P′ et non de P″; le protoxyde en équilibre avec la magnétite à cette température est en effet moins riche en oxygène que celui de départ.

Nous pensons que ces résultats montrent l'existence de surstructures dans le protoxyde riche en oxygène. Ils fournissent une explication nouvelle des raies supplémentaires sur les diagrammes de poudres, signalées antérieurement par d'autres auteurs [(3), (4)]. Ces surstructures semblent bien exister à haute température au voisinage de la limite du domaine du protoxyde, du côté de la magnétite; ce dernier point demande une vérification que nous comptons obtenir à l'aide de diagrammes de rayons X à température élevée. L'étude détaillée de la position des atomes dans les nouvelles mailles pourra seule confirmer l'ordonnancement des lacunes.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) J. Manenc, G. Vagnard et J. Bénard, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1777.
(2) T. Herai et J. Manenc, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 684.
(3) R. Collongues, *Thèse*, n° 3805, Paris, 1954.
(4) W. L. Roth, *Acta Crystallographica*, 13, 1960, p. 140.

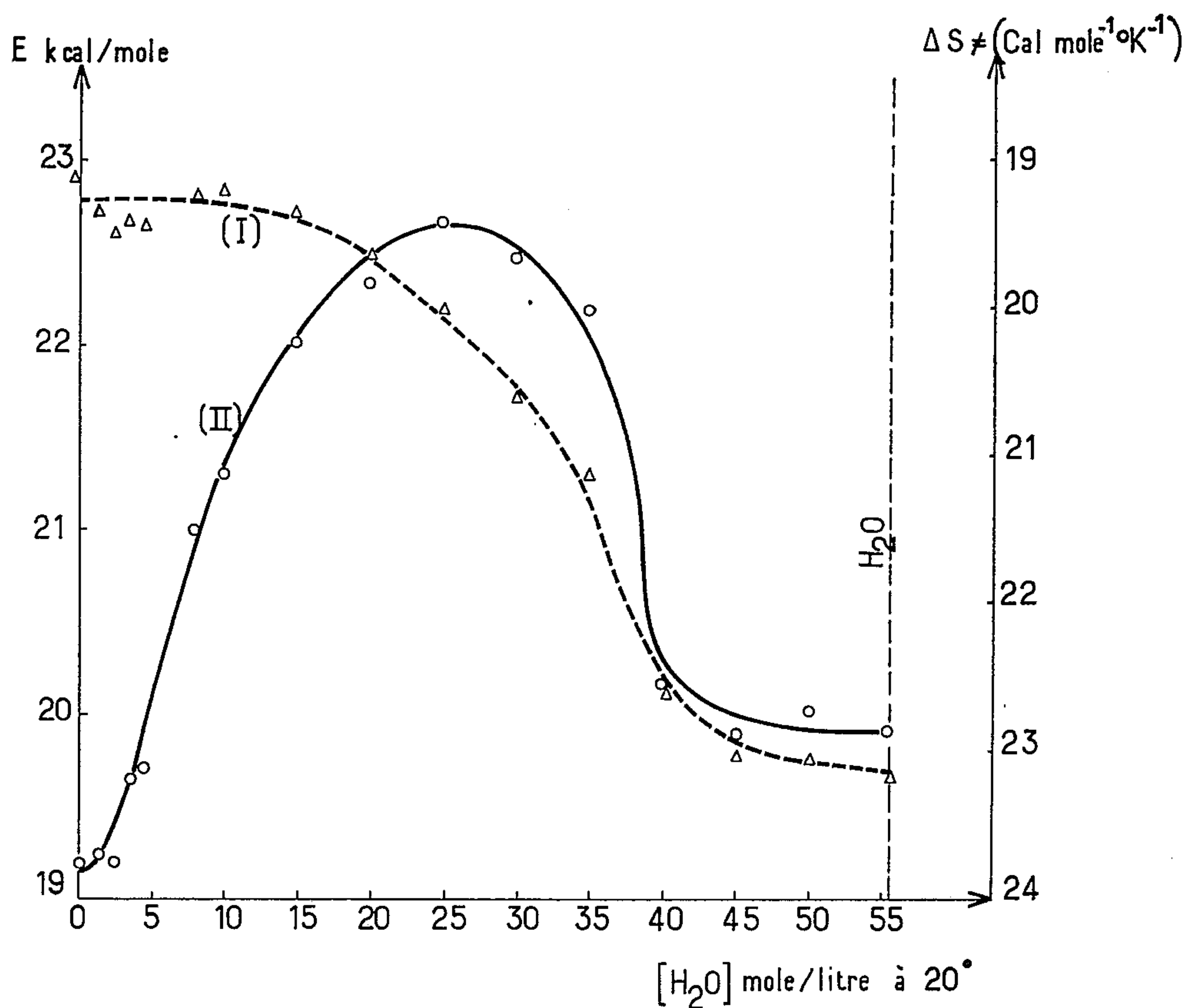
(*I.R.S.I.D., Saint-Germain-en-Laye.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Études sur les solvolyses des halogénures aliphatiques : chaleur et entropie d'activation dans les mélanges eau-acide formique.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Delpuech**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans les solvolyses d'halogénures aliphatiques, l'addition d'eau au milieu formique provoque un abaissement de l'énergie d'activation. L'entropie d'activation passe par un maximum aux environs de la composition H COOH, H_2O.

Dans une Note précédente [1], j'avais montré les variations de la vitesse de solvolyse du bromure de butyle en fonction de la teneur en eau. Elle correspond assez bien à une réaction par carbocation dans l'acide formique presque pur, mais elle tend vers une allure bimoléculaire, tout en s'accélérant, lorsque la proportion d'eau devient importante, surtout au-delà de 20 moles d'eau par litre.

Cette étude à température constante demandait à être complétée par des mesures à température variable. Les expériences ont été faites à quatre températures différentes pour chacune des teneurs en eau. Leurs résultats sont groupés dans le tableau ci-contre. On a pu en déduire les valeurs des énergies d'activation E et des variations d'entropie d'activation ΔS^*, qui sont représentées par les courbes de la figure.



Solvolyse de bromure de butyle dans des mélanges eau-acide formique.

Mole H_2O par litre de mélange (à 20°).	% molaire H_2O.	$10^7 k$ (s^{-1}) 60°.	65°.	72°,4.	80°.	88.	95°,2.	E (kcal/mole).	log A.	ΔS* (cal.mole^{-1}.°K^{-1}) (pour T = 350°,7).
0	0			1,42	2,86	5,80	11,0	22,93	7,655	-23,82
1,5	5,690	-	-	1,95	3,93	7,95	14,8	22,75	7,679	-23,71
2,5	9,111	-		2,32	4,66	9,45	17,4	22,61	7,666	-23,76
3,5	12,50			2,65	5,35	10,3	20,0	22,73	7,798	-23,17
4,5	15,80			3,01	6,08	12,3	22,6	22,66	7,810	-23,11
8	25,34			4,66	9,60	19,5	35,5	22,84	8,120	-21,69
10	31,20			6,05	12,4	25,0	46,5	22,86	8,247	-21,11
15	43,14	-		11,2	22,6	46,0	84,8	22,75	8,441	-20,22
20	53,42			19,5	38,5	79,5	144,0	22,51	8,524	-19,84
25	62,39		18,2	36,8	73,2	146	-	22,22	8,623	-19,40
30	70,25		32,8	64,9	127	249	-	21,74	8,564	-19,66
35	77,38		50,2	104	195	363	-	21,32	8,487	-20,02
40	83,61	50,2	78,0	150	287	-		20,15	7,930	-22,56
45	89,35	71,6	112	211	396	-		19,80	7,853	-22,91
50	94,76	82,3	128	243	455	-	-	19,77	7,896	-22,72
55,45	100	87,1	130	272	460	-	-	19,69	7,864	-22,86

On observe une assez bonne constance de E pour les teneurs en eau comprises entre 0 et 10 moles/l. Puis, dans la zone où la vitesse s'accélère fortement, E subit une diminution rapide, surtout de 30 à 40 moles pour redevenir presque constante à l'approche de l'eau pure. Cette allure est très différente de ce qui a été observé dans la solvolyse du chlorure de tertiobutyle dans le même milieu (2), où la valeur de E reste pratiquement constante. On doit y voir une confirmation du changement de mécanisme dans le cas du bromure de butyle. C'est bien en milieu aqueux, où la réaction tend vers le type bimoléculaire, que E est le plus faible, comme on doit s'y attendre.

L'entropie d'activation, dont l'allure est souvent parallèle à celle de E, ne se comporte ainsi qu'en milieu fortement aqueux. Au contraire, dans la zone inférieure à 25 moles d'eau par litre, ΔS^* augmente fortement pour passer par un maximum pour une composition voisine de HCOOH, H_2O. C'est donc surtout la variation d'entropie qui est responsable de l'accélération de la solvolyse par les faibles quantités d'eau. Le maximum de ΔS^* indique un changement important dans l'organisation des molécules de solvant autour du système réagissant. On doit envisager la dislocation, sous l'influence de l'eau, de la cage formée par les molécules d'acide formique autour du bromure qui semble être le 6 mol (1), et dont la structure est favorable à la formation de carbocation. Dans le domaine de la réaction bimoléculaire, c'est la variation de E qui l'emporte.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) J.-J. Delpuech, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2426.

(2) S. Winstein et A. H. Fainberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5938.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence des traitements thermiques et mécaniques sur la cinétique d'attaque anodique d'un alliage aluminium-magnésium à 5,5 % de magnésium.* Note (*) de M. **Jean Amosse**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'influence de l'orientation cristalline du métal d'une électrode sur la surtension de l'hydrogène a été souvent étudiée; au contraire, les études de polarisation anodique ont jusqu'à présent été orientées plus vers la recherche d'un test de corrosion que vers l'étude structurale du métal [1]. Aussi l'objet de notre recherche est-il d'étudier les modifications apportées par des traitements thermiques et mécaniques aux paramètres cinétiques de la polarisation anodique dans le cas d'un alliage aluminium-magnésium de qualité courante.

Les échantillons sont des cubes, prélevés dans une tôle d'alliage, (Mg, 5,56 %; Mn, 0,37 %; Si, 0,09 %), et auxquels on a fait subir un traitement de remise en solution pendant 4 h à 475°C; un enrobage d'araldite permet de délimiter une aire plane de 1 cm^2. La surface est polie au diamant, puis électrolytiquement dans un bain d'acide perchlorique additionné d'alcool (acide perchlorique, 20 %; alcool éthylique, 80 %). Elle est ensuite nettoyée électrolytiquement en milieu alcalin, puis lavée abondamment à l'eau distillée.

La cellule de mesure déjà décrite [2] possède un dispositif assurant le déplacement du capillaire de l'électrode de référence par rapport à l'électrode de travail, ce qui permet d'effectuer la correction de chute ohmique. L'électrolyte utilisé est l'acide chlorhydrique 0,005 N.

La polarisation est imposée à l'électrode par un ensemble potentiocinétique. La vitesse de variation de la différence de potentiel est fixée à 400 mV/h. Un galvanomètre branché en série dans le circuit et shunté en marche normale, permet la détermination précise de la tension de dissolution. Les tensions sont lues par rapport à l'électrode au calomel N/10.

Influence de la trempe. — A l'instar d'un polissage mécanique, un traitement de trempe brutale provoque une augmentation considérable de la vitesse d'attaque anodique, ce qui se traduit par une diminution de la pente des courbes de polarisation. Les courbes relatives à cet essai sont reproduites sur la figure 1. Ce traitement a donc eu pour effet d'augmenter le nombre de « centres actifs » (ou points de décharge).

Influence de l'écrouissage. — Un échantillon a été refroidi lentement à l'air après traitement de remise en solution. On a tracé les courbes de polarisation avant et après un écrouissage produit par un écrasement à la presse de l'ordre de 20 %. Comme on pouvait le prévoir, la pente de la courbe de l'échantillon écroui est la plus faible : 0,55 mV/μA au lieu de 0,98 mV/μA.

De même, un échantillon porté à 950°C, a été trempé à l'eau à la température ordinaire : une telle trempe a pour effet général d'amener une concentration élevée de lacunes [(3), (4)]. Avant écrouissage la pente de la courbe de polarisation est de 0,62 mV/μA ; après un écrouissage semblable au précédent la pente n'est plus que de 0,38 mV/μA.

Mais si l'on compare deux échantillons vieillis 200 h à 120°C (après refroidissement lent) et que, comme précédemment, on écrouit l'un des

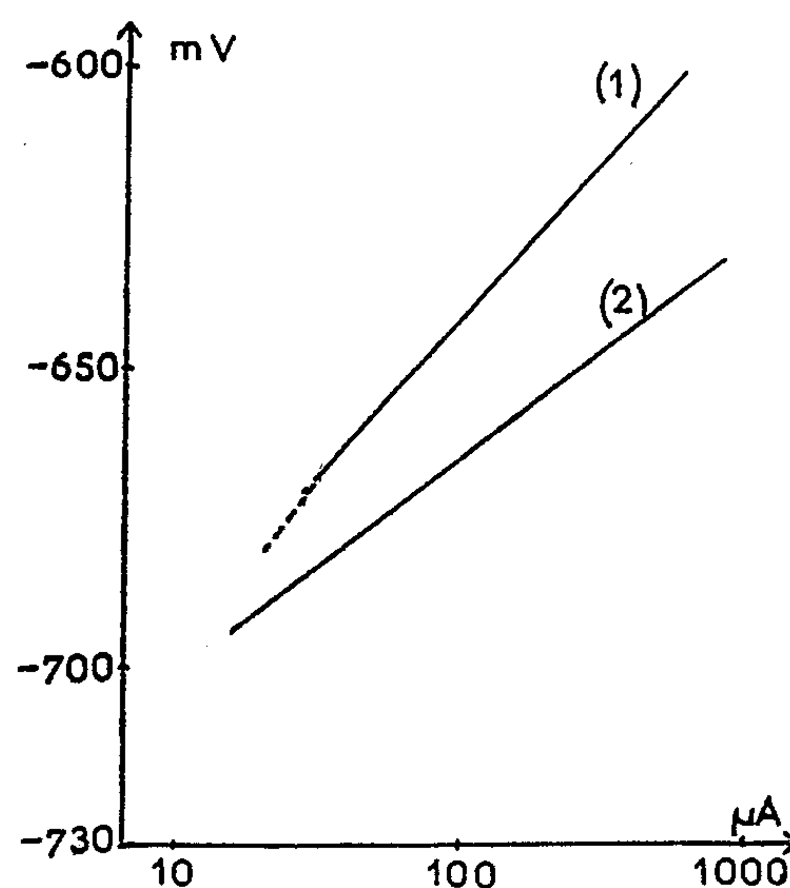


Fig. 1. — Courbes de polarisation.

Courbe 1 : Échantillon recuit 2 h à 400°C, puis trempé à l'eau à partir de cette température.

» 2 : Échantillon trempé à l'eau à partir de la température de 475°C.

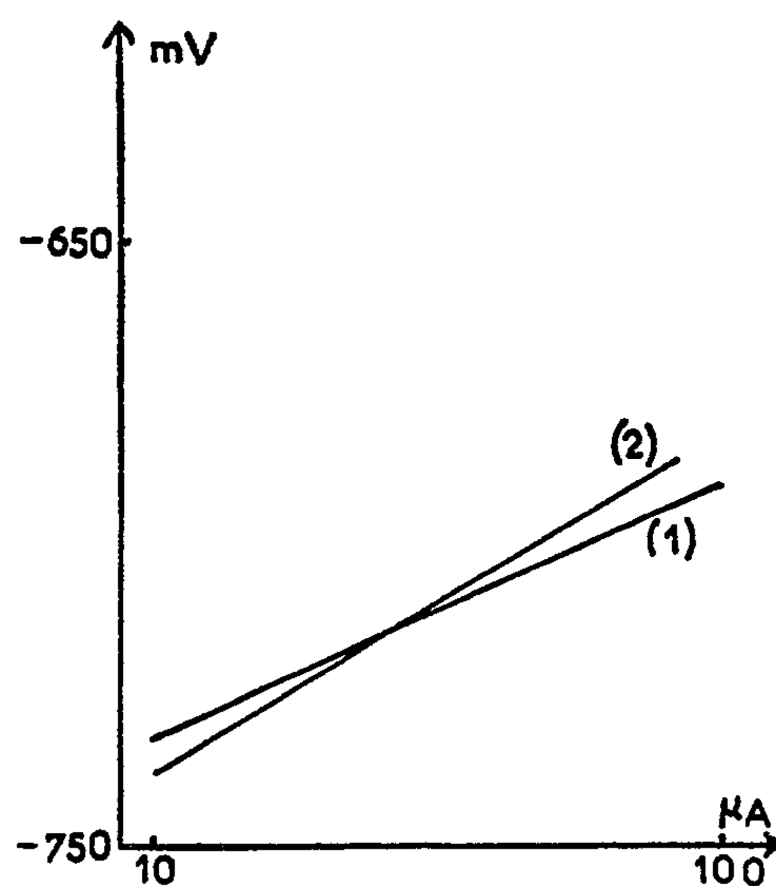


Fig. 2. — Courbes de polarisation de l'alliage vieilli 200 h à 120°C.

Courbe 1 : Avant écrouissage.

» 2 : Après écrouissage.

deux, on constate que c'est le spécimen écroui qui possède la pente la plus forte : 0,68 mV/μA au lieu de 0,56 mV/μA (*fig.* 2). Dans ce cas le traitement mécanique a donc eu pour effet d'éliminer un certain nombre de « centres actifs ».

Or, de récents travaux sur monocristaux d'aluminium pur [(5), (6)], ainsi que sur des alliages aluminium-magnésium (7), ont montré que, après trempe et revenu, on observait des ségrégations de lacunes, avec blocage sous forme de cavités. L'élimination de ces cavités peut s'effectuer alors par le jeu des dislocations.

Bien que les expériences ici décrites se situent dans des conditions différentes puisqu'il s'agit d'une solution solide sursaturée et polycristalline, il n'est pas exclu que des mécanismes de même nature soient mis en jeu.

On peut émettre l'hypothèse qu'un certain degré de vieillissement amène des imperfections dans le réseau cristallin et que la migration inachevée des atomes de magnésium (et autres additions) consécutive au traitement de vieillissement s'accompagne de la formation de cavités. L'écrouissage a pu alors provoquer l'élimination de ces cavités. On peut en déduire que ces cavités constituaient des « centres actifs ».

En revanche, pour interpréter les différences observées après écrouissage entre spécimens vieillis ou non, on serait amené à penser que certains défauts éliminés par le traitement mécanique ne constituaient pas des centres actifs.

Il convient toutefois de noter que le cas de l'alliage aluminium-magnésium étudié est fort complexe, car on ne peut passer sous silence les précipitations de phases plus anodiques dont il est le siège et qui interviennent dans la cinétique d'attaque. Une étude ultérieure fera ressortir l'intérêt de ces phénomènes pour la compréhension du mécanisme de vieillissement de ces alliages.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) M. POURBAIX et F. VANDERVELDEN, *Corrosion et Anticorrosion*, 9, n° 11, novembre 1961, p. 341-356.

(2) J. AMOSSE et M.-J. BARBIER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 686.

(3) G. THOMAS, *Phil. Mag.*, 8e série, 4, 1959, p. 1213-1227.

(4) C. RENON et J. CALVET, *Mém. Scient. Rev. Métallurg.*, 58, 1961, p. 835-852.

(5) M. WINTENBERGER, *Thèse*, Paris, 1958.

(6) P. COULOMB et J. FRIEDEL, *Dislocations and mechanical properties of crystals*, Wiley, New-York, 1957, p. 555.

(7) C. PANSERI, F. GATTO et T. FEDERIGHI, *Acta Metallurgica*, 6, n° 3, 1958 p. 198-204.

(*Laboratoire Physique des Métaux, S.T.C.A.N.,*
8, boulevard Victor, Paris, 15e.)

CHROMATOGRAPHIE. — *Étude de la séparation chromatographique de l'hydrogène et des hydrocarbures gazeux à température ordinaire.* Note (*) de MM. **Robert Miquel** et **Christian Bénard**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude systématique de l'analyse chromatographique des hydrocarbures légers a montré qu'il était possible de détecter et de doser rapidement les constituants d'un mélange contenant de l'hydrogène et les 14 hydrocarbures gazeux à température ambiante, en faisant au maximum deux analyses distinctes.

L'analyse chromatographique des mélanges d'hydrocarbures légers pose le problème de la séparation d'isomères très voisins et en particulier d'isomères géométriques. De nombreuses solutions ont été proposées : quelques-une sont citées dans notre bibliographie [([1]) à ([7])]. Malheureusement, ces différentes méthodes présentent en général l'un des deux inconvénients suivants : ou bien la méthode indiquée n'est valable que lorsque la composition du mélange gazeux s'écarte peu d'une certaine composition type; ou bien la méthode est générale, mais l'analyse est très longue.

Nous sommes parvenus à analyser qualitativement et quantitativement, et en un temps relativement court, un mélange quelconque, contenant de l'hydrogène et les 14 hydrocarbures gazeux à la température ordinaire (supérieure ou égale à 20°C), en faisant au maximum deux analyses successives sur deux colonnes distinctes, choisies parmi les trois suivantes, dont les caractéristiques sont reproduites ci-dessous :

1° Une colonne de 2 m, remplie de silicagel de granulométrie 0,1-0,2 mm, imprégné de 1,5 % en poids de squalane, additif préconisé par Eggertsen ([8]). Cette colonne est utilisée à 65°C.

2° Une colonne de 1 m remplie de charbon actif de granulométrie 0,1-0,2 mm et utilisée à 100°C.

3° Une colonne de 15 m au tricrésylphosphate supporté par du kieselgur, et utilisée à 20°C.

Pour des raisons de commodité, nous avons employé l'azote comme gaz éluant.

Suivant la concentration relative des hydrocarbures, deux cas sont à envisager :

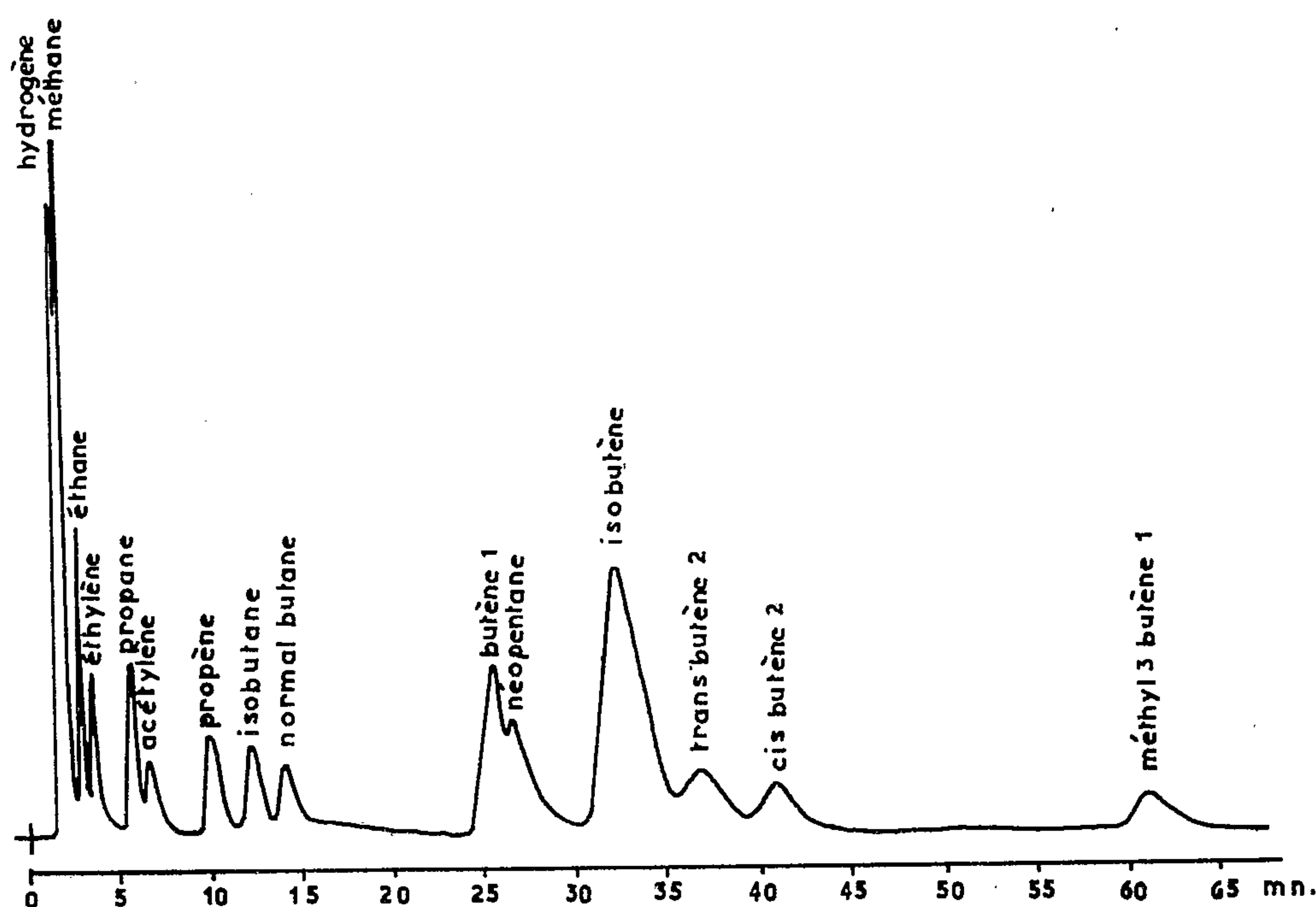
1° Les hydrocarbures en C_4 et C_5 dominent :

a. Le silicagel sépare l'hydrogène, les hydrocarbures en C_1, C_2 et C_3, l'isobutane, le butane normal, l'isobutène et le méthyl-3 butène-1.

b. Le tricrésylphosphate sépare le butène-1, le néopentane et les *cis* et trans-butènes-2.

2° Les hydrocarbures en C_4 et C_5 sont en concentration inférieure à 10 % :

L'analyse est possible en une seule opération sur la colonne de silicagel. Elle est relativement rapide, les temps de rétention de tous les hydrocarbures de richesse carbonée inférieure à celle des hydrocarbures en C_5 et même du néopentane, sont au plus égaux à 43 mn. Malgré cette rapidité, et comme le montre le chromatogramme reproduit ci-dessous, la séparation des isomères géométriques du butène-2 est excellente.



Exemple d'analyse

Dans le cas où le mélange gazeux contient en outre du méthyl-3 butène-1, la durée de l'analyse est légèrement augmentée : elle nécessite environ 63 mn.

Remarquons, cependant, que dans tous les cas, un dosage précis de l'hydrogène et du méthane nécessite une analyse distincte sur charbon actif, qui permet par ailleurs la détection et le dosage de l'acétylène, de l'éthylène et de l'éthane.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) N. M. Turkel'taub, *Neftyanoe Khoz*, 32, 1954, p. 72.
(2) J. Janak, *Chem. Listy*, 47, 1953, p. 464.
(3) O. Horn, U. Schwenk et H. Hachenberg, *Bremstoff-Chem.*, 39, 1958, p. 336.
(4) H. M. Frey, *Nature*, 183, 1959, p. 743.
(5) V. Crespi et F. Cevolani, *Chim. Ind.*, 41, 1959, p. 215.
(6) Pei-Chang-Lu, Yu-Dei Kuang et Tan Khan, *Jan Liao Hsueh Pao*, 1, 1956, p. 146.
(7) A. Rio, D. Ripa et S. Tribastone, *Chim. Ind.*, 41, 1959, p. 1885.
(8) F. T. Eggertsen, H. S. Knight et S. Groennings, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 303.

(Centre de Catalyse et de Pétrochimie,
Faculté des Sciences, Toulouse, Haute-Garonne.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Évolution du frottement intérieur d'un acier extra-doux trempé après différents traitements thermiques à 720°C.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Villain**, **Jacques de Fouquet** et **Raymond Jacquesson**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les variations du frottement intérieur semblent montrer qu'au cours du maintien à 720°C il se produit entre le métal et le milieu ambiant des réactions superficielles entraînant une décarburation progressive des échantillons. Le vieillissement après trempe dépend de la quantité de carbone initialement en solution; lorsque celle-ci est relativement importante le vieillissement paraît s'effectuer en trois phases.

1. *Méthode expérimentale.* — Le métal a une teneur en azote voisine de 0,002 % et une teneur initiale en carbone que nous préciserons dans chaque cas. Les éprouvettes ont une partie utile plane de section 8×1 mm²;

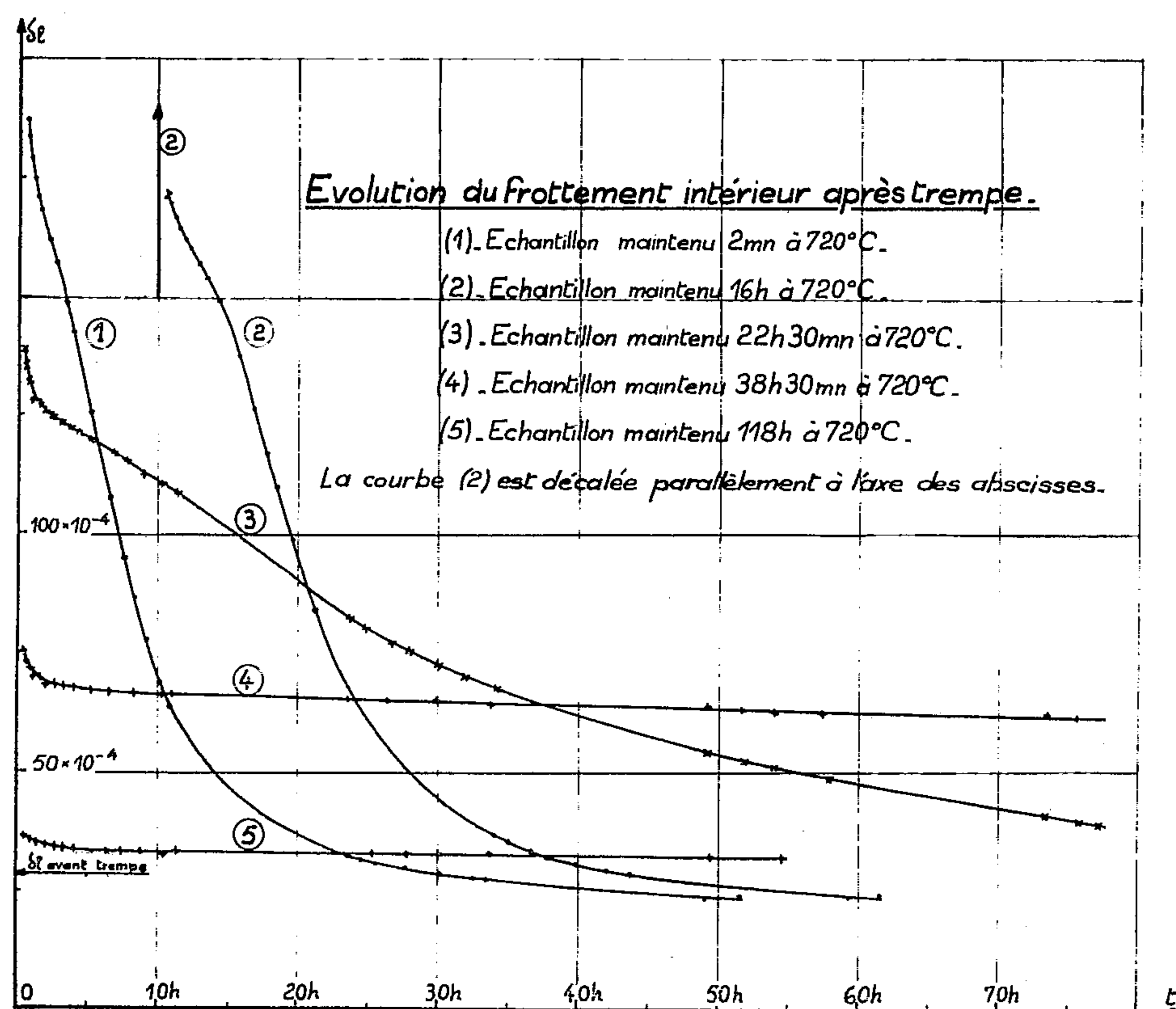


Fig. 1. — Influence de la durée du maintien à 720°C.

elles subissent un recuit préalable d'homogénéisation à 950°C. Les traitements thermiques sont réalisés dans un four ayant une paroi intérieure en quartz transparent; les trempes sont effectuées à l'eau glacée.

Le frottement intérieur δl est mesuré au moyen du pendule de Collette [1] et à une fréquence de 0,8 Hz; la température du pic du carbone est alors égale à 36°C. Durant les vieillissements l'éprouvette demeure fixée sur le pendule et reste constamment à 36°C; les variations de δl en fonction du temps t sont donc obtenues à cette température. Les valeurs de δl indiquées dans cette étude ont été calculées en utilisant des logarithmes vulgaires.

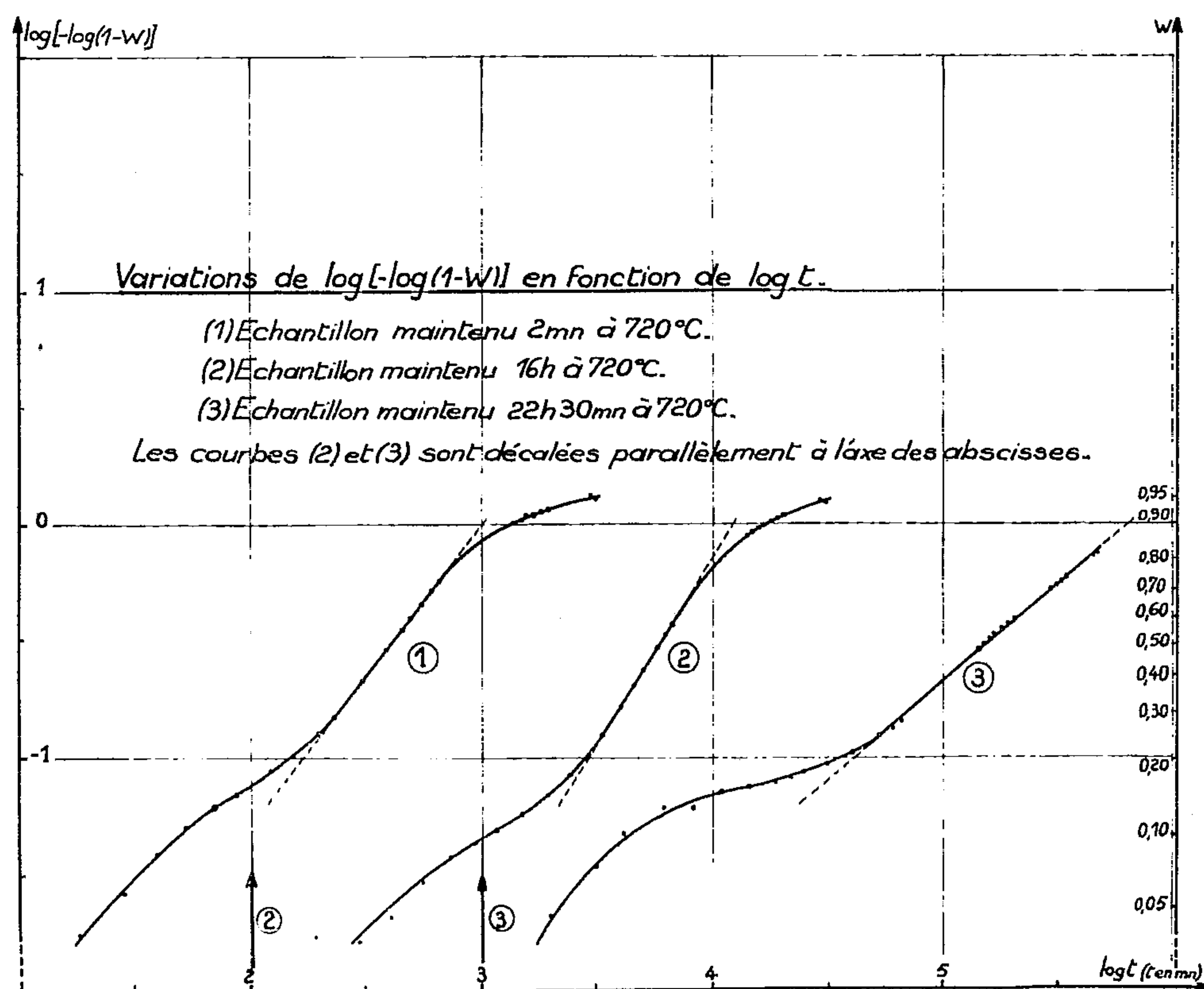


Fig. 2. — Étude des courbes de précipitation après trempe.

2. *Influence de la durée du maintien à* 720°C. — Les éprouvettes contiennent initialement 0,05 % de carbone; après un polissage mécanique elles sont maintenues à 720°C en présence d'argon à une pression voisine de la pression atmosphérique. La figure 1 montre que lorsque la durée du traitement augmente il se produit une diminution très importante de la pente des courbes $\delta l = f(t)$ ainsi que de la valeur de δl obtenue aussitôt après trempe. Les courbes (1), (2) et (3) présentent de plus un point d'inflexion qui traduirait un ralentissement temporaire du vieillissement; lorsque la durée du maintien à 720°C croît, ce point d'inflexion semble devenir plus accentué et son abscisse paraît augmenter. Si l'on désigne par δ_t, δ_0 et δ_∞ les valeurs de δl obtenues aux instants t, $t = 0$ et $t = \infty$, la fraction W des

atomes de carbone initialement en solution qui, à l'instant t, ont précipité est définie par la relation $W = (\delta_0 - \delta_t)/(\delta_0 - \delta_\infty)$. Les courbes $W = f(t)$ déduites des courbes (1), (2) et (3) précédentes présentent un point d'inflexion analogue à celui des courbes $\delta l = f(t)$; la figure 2 montre que ce point d'inflexion existe également sur les courbes $\log[-\log(1 - W)] = f(\log t)$ correspondantes.

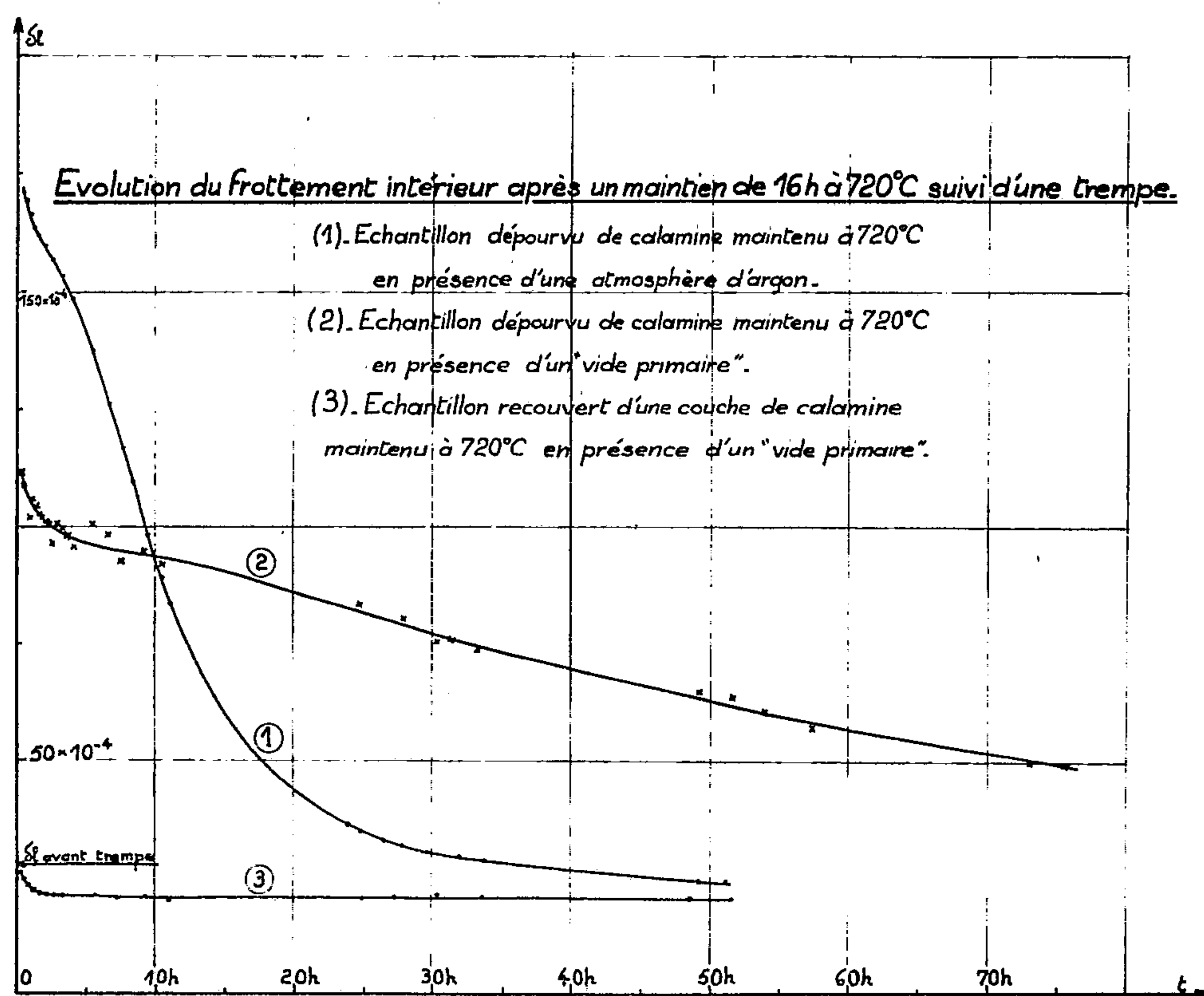


Fig. 3. — Influence des conditions de maintien à 720°C.

3. *Influence des conditions de maintien à* 720°C. — Les échantillons contiennent initialement 0,05 % de carbone et sont portés à 720°C pendant 16 h. On constate sur la figure 3 que les résultats dépendent beaucoup des conditions dans lesquelles le traitement est effectué. On remarque, en particulier, que la courbe (2) peut dans une certaine mesure être comparée à la courbe (3) de la figure 1 obtenue dans le cas d'une éprouvette dépourvue de calamine maintenue 22 h 30 mn à 720°C en présence d'argon; de même, la courbe (3) est assez voisine de la courbe (5) de la figure 1 qui correspond au cas d'un traitement de 118 h à 720°C effectué dans les conditions indiquées précédemment.

4. *Influence de la teneur initiale en carbone.* — Les éprouvettes, préalablement polies mécaniquement, sont maintenues 15 mn à 720°C en présence

d'argon à une pression voisine de la pression atmosphérique. Les différences entre les courbes obtenues lorsque la teneur initiale en carbone est respectivement égale à 0,05, 0,02 et 0,01 % sont comparables aux différences présentées par les courbes (1), (2) et (4) de la figure 1.

5. *Conclusion.* — Nous avons observé une évolution très marquée des courbes de vieillissement lorsque la durée du maintien à 720°C augmente, en particulier il se produit alors une diminution importante de la quantité de carbone en solution aussitôt après trempe. Ces variations sont accélérées, d'une part lorsque l'éprouvette est en présence d'un vide « primaire » et non plus en présence d'argon, d'autre part lorsque l'éprouvette est recouverte de calamine, c'est-à-dire dans deux cas où le métal semble être en contact avec un milieu assez nettement oxydant. De plus, l'évolution des courbes de vieillissement lorsque la durée du traitement à 720°C croît est analogue à celle obtenue lorsque la teneur initiale en carbone diminue. On peut donc penser qu'au cours du maintien à 720°C il se produit entre le métal et le milieu ambiant des réactions superficielles assez lentes entraînant une décarburation progressive des échantillons. Cette hypothèse semble d'ailleurs confirmée par des mesures de résistivité effectuées par Mlle E. L. Jacquesson.

L'ensemble des résultats précédents montre également que le vieillissement du métal se trouve modifié et, en particulier, se ralentit de manière importante lorsque la quantité de carbone en solution aussitôt après trempe diminue. Dans tous les cas où la sursaturation initiale est relativement élevée le vieillissement paraît s'effectuer en trois phases : une phase pendant laquelle la précipitation du carbone est assez rapide, une deuxième phase qui correspond à un ralentissement de cette précipitation et se traduit sur la courbe de vieillissement par un point d'inflexion, enfin une dernière phase au cours de laquelle la précipitation redevient plus rapide et ne se ralentit que lorsque le pourcentage de carbone en solution est devenu assez faible. Les courbes $W = f(t)$ ainsi que les courbes représentées sur la figure 2 paraissent confirmer l'existence de ces trois phases. On constate de plus sur la figure 2 que les courbes $\log[-\log(1-W)] = f(\log t)$ ne peuvent être assimilées à une portion de droite qu'après les deux premières phases de la précipitation; il semblerait donc que la loi de la forme $W = 1 - \exp[-(t/\tau)^n]$ proposée par Wert [2] ne soit pas vérifiée au cours de ces deux phases, c'est-à-dire pendant que le premier quart environ des atomes de carbone initialement en solution précipite.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) G. Collette, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2756.

(2) C. A. Wert, *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 943.

(*Laboratoire de Métallurgie physique, Poitiers.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude des propriétés électriques du polyéthylène irradié.* Note (*) de MM. **Edmond Fallah** et **Roland Coelho**, présentée par M. Georges Champetier.

1. Introduction. — Les radiations ionisantes modifient les propriétés électriques des isolants. Divers auteurs [(1), (2), (3)] ont étudié le courant induit, pendant l'irradiation, dans les isolants soumis aux rayons X ou γ. D'autres [(4), (5)] ont étudié les modifications permanentes provoquées par l'absorption de fortes doses de rayonnement.

L'originalité de notre travail consiste à avoir utilisé le courant induit par les rayons X (sous faible flux : 1,15 rad/s maximum) pour étudier les modifications permanentes provoquées par des irradiations préalables, dans un réacteur (Triton) ou une source au cobalt (10 000 curies du C. E. N., Saclay).

2. Préparation des échantillons et conditions expérimentales. — Les disques de polyéthylène « haute pression » de 5 cm de diamètre et 0,1 cm d'épaisseur ont été irradiés à l'air et à l'ambiante sous différents flux, de façon à étaler les doses absorbées (en équivalents γ) entre 8.10^4 et 2.10^8 rad.

Après stabilisation d'une semaine environ suivant l'irradiation, les électrodes en or ont été déposées par évaporation sous vide, et les mesures ont été faites, sous vide (10^{-3} mm de mercure) dans un porte-échantillon à température régulée, équipé d'une fenêtre de béryllium pour la transmission des rayons X, dont l'énergie moyenne est de l'ordre de 80 keV.

La tension appliquée à l'échantillon étant de 1000 V, le champ électrique moyen était de l'ordre de 10^4 V/cm. Le courant était mesuré à l'aide d'un picoampèremètre General Radio 1230 A. Sauf mention spéciale, les valeurs données pour le courant de conduction naturelle sont les valeurs stables, relevées plusieurs heures après la mise sous tension.

3. Résultats expérimentaux. — *a. Variation de la conductivité naturelle et de la conductivité induite avec la dose absorbée* (*fig.* 1). — La conductivité commence par augmenter avec la dose, jusqu'à atteindre un maximum pour quelques mégarads. Les résultats, fortement dispersés dans cet intervalle, dépendent en particulier du flux dans lequel l'irradiation a été faite. Puis la conductivité décroît pour des doses croissantes, suivant une loi de la forme

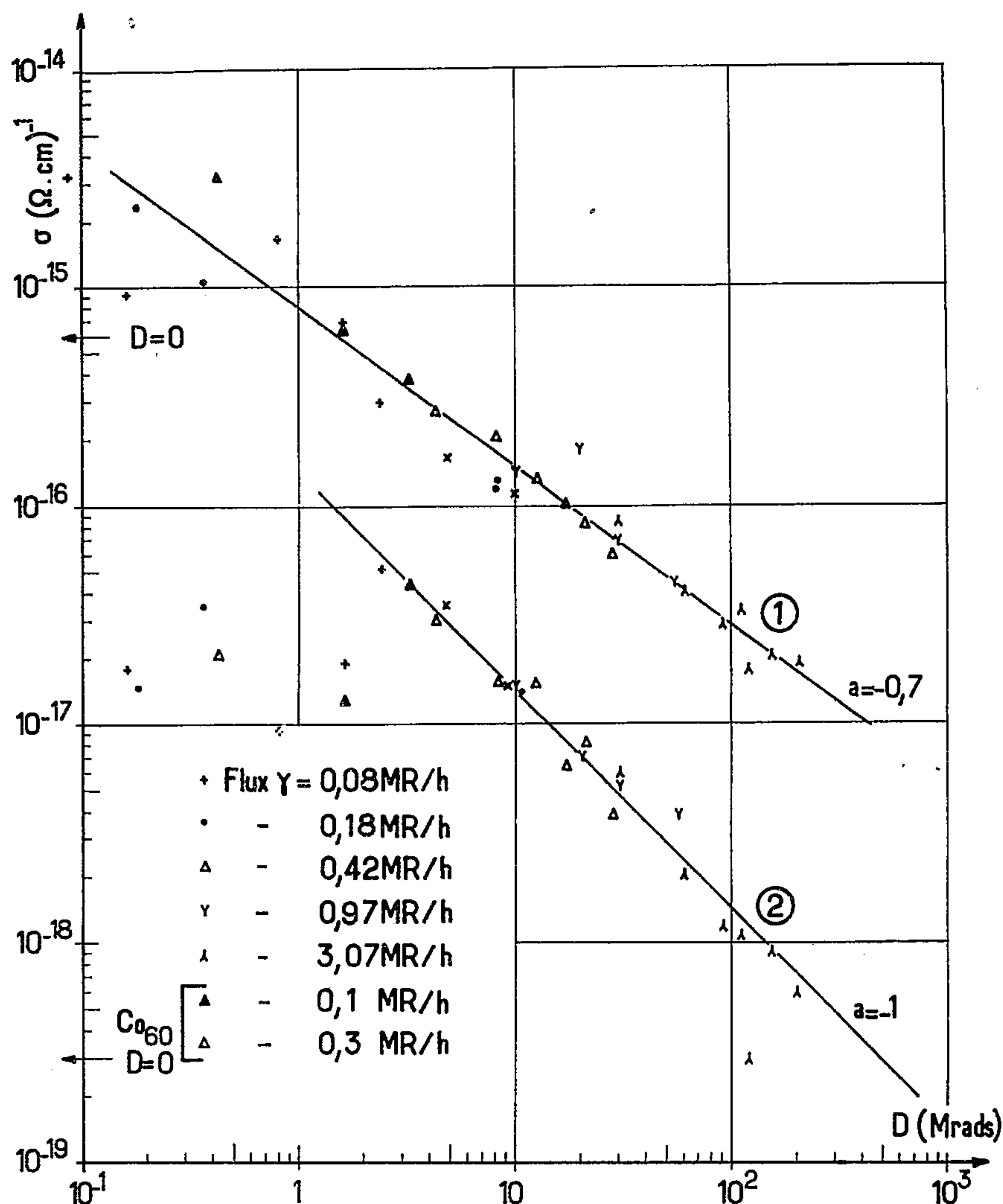
$$\sigma \sim D^{-a}, \qquad (1)$$

avec

$a = 1$ pour la conductivité naturelle,
$a = 0,7$ pour la conductivité induite.

La dispersion des résultats semble moins grande pour la conductivité induite et dans les deux cas l'influence du flux diminue quand la dose augmente.

b. Amortissement du courant après suppression des rayons X. — La figure 2 montre que $(i - i_c)^{-1}$, i_c étant le courant de conduction naturelle, varie linéairement avec le temps, après une période transitoire de quelques minutes. La pente δ de la droite varie avec la dose absorbée, comme le montre la figure 3.

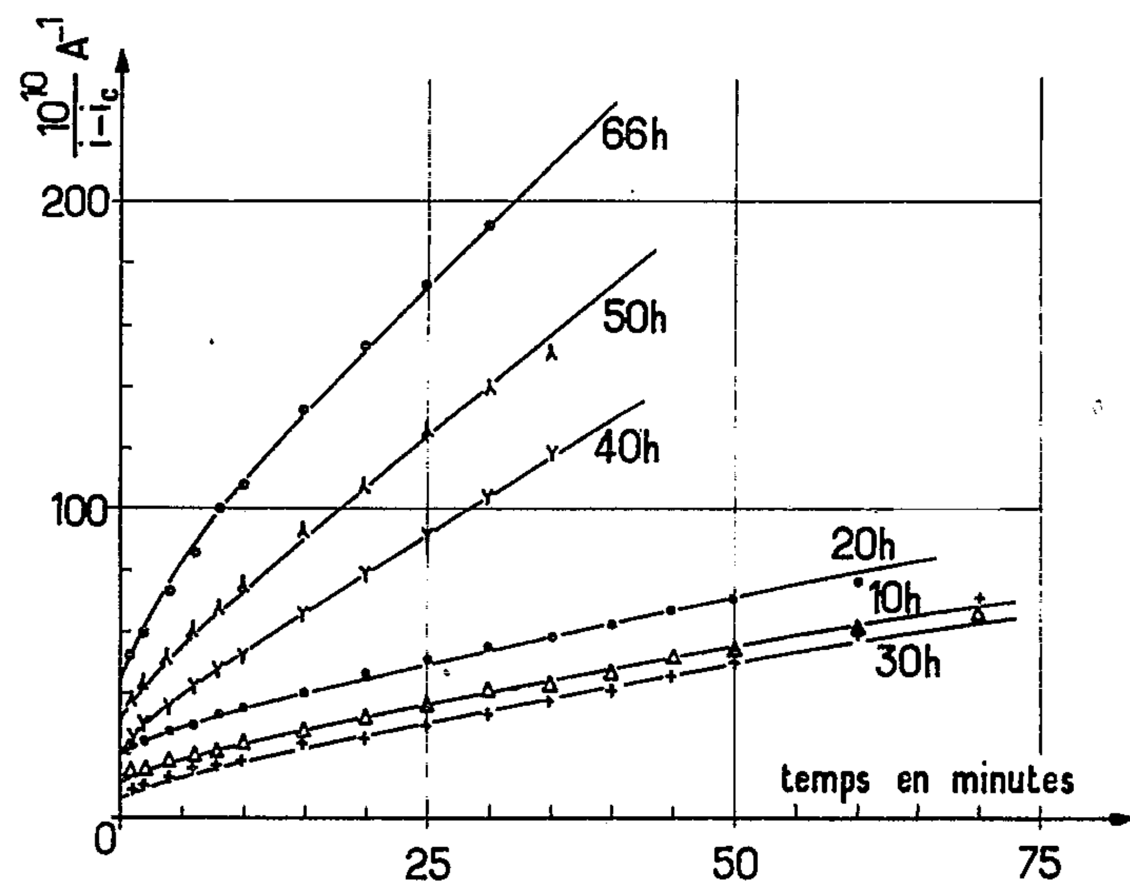


1) Variation de la conductivité induite par les rayons X avec la dose absorbée à la pile.

2) Variation de la conductivité naturelle avec la dose absorbée à la pile.

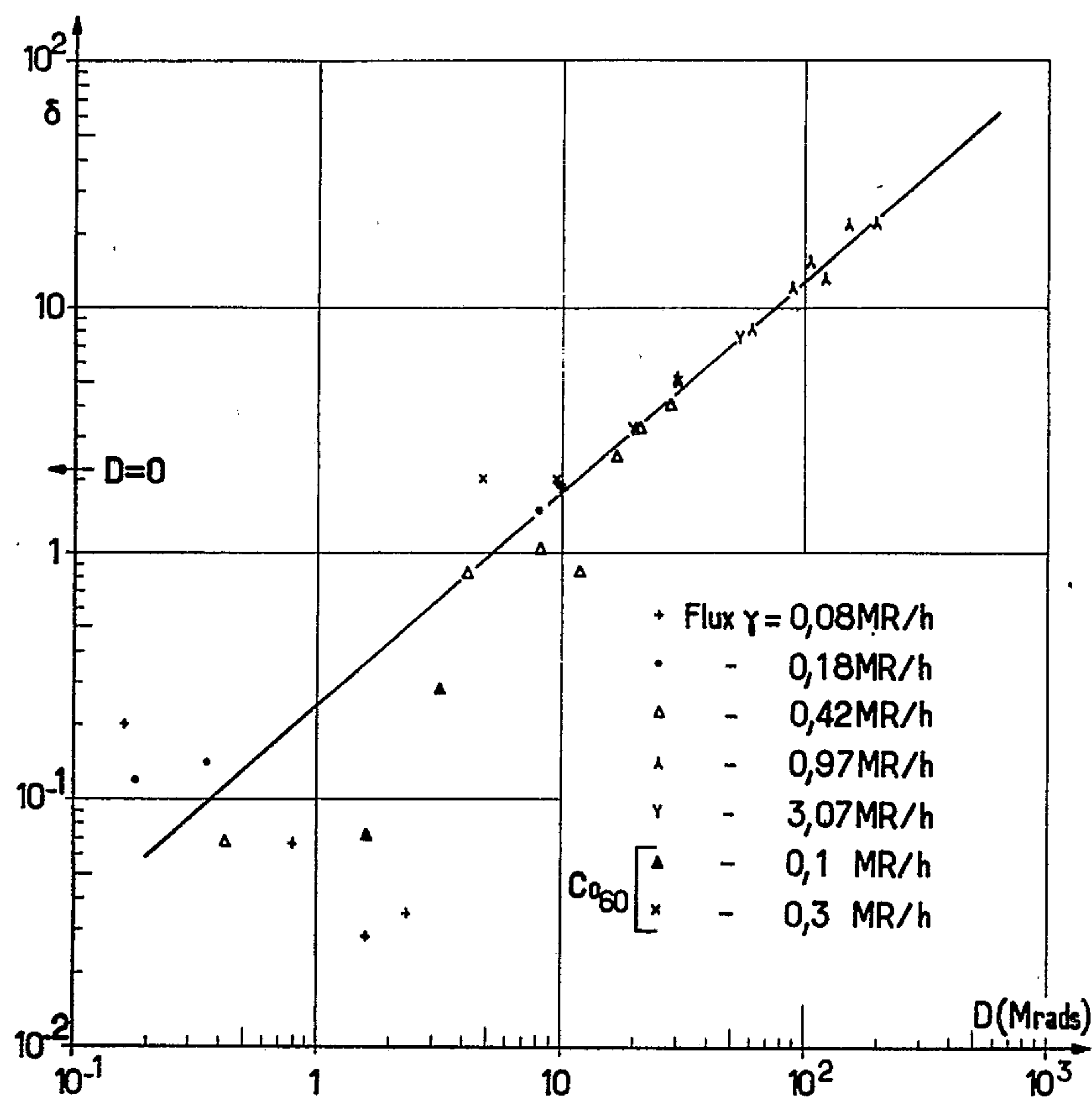
Fig. 1

Pour les faibles doses (inférieures à quelques mégarads), les résultats sont dispersés et dépendent du flux dans lequel les échantillons ont été irradiés. La pente δ est en général inférieure à la valeur correspondant à un échantillon non irradié.



Décroissance du courant induit par les rayons X avec le temps.
Flux γ = 0,42 MR/h

Fig. 2



Variation de δ avec la dose absorbée à la pile.

Fig. 3

A partir d'une dose supérieure à 3.10^6 rad, δ augmente régulièrement, et presque linéairement, avec la dose, et le flux n'a pratiquement plus d'influence.

c. Action de la température. — Entre l'ambiante et environ 90°C, la conductivité naturelle du polyéthylène irradié varie avec la température suivant une loi de la forme

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \tag{2}$$

où l'énergie d'activation W dépend de la dose absorbée.

d. Autres observations. — On a observé, au cours du premier échauffement d'échantillons faiblement irradiés, une augmentation transitoire de la conductivité non conforme à la relation (2) et non reproduisible sur le même échantillon. L'étude de ce phénomène, connu sous le nom de « glow curve de conductivité », est actuellement étendue à des échantillons irradiés à différentes doses.

On a également étudié le courant induit dans un échantillon vierge par les rayons ultraviolets, pour les deux polarités. Ces expériences seront décrites dans une autre publication.

4. CONCLUSIONS. — Les expériences suggèrent que la conductivité induite est de nature électronique, les trous étant plus mobiles que les électrons, comme dans la plupart des semi-conducteurs organiques.

La dispersion des résultats et l'influence du flux pour une dose inférieure à quelques mégarads résulteraient d'une compétition entre l'oxydation décelée par la formation de liaisons C=O et —O—H observables en absorption infrarouge [(6), (7)] et les phénomènes qui se produisent en l'absence d'oxygène : coupure de chaînes et surtout réticulation.

Pour une dose absorbée supérieure à quelques mégarads, l'oxygène initialement contenu dans le matériau serait entièrement combiné, et le flux nécessaire pour fournir une telle dose serait assez important pour compenser l'apport d'oxygène par diffusion. La variation de la conductivité et des paramètres tels que W et δ montre que l'irradiation modifie considérablement la nature, la concentration et la distribution énergétique des niveaux de piégeage dans le matériau.

Il serait intéressant de chercher à établir une corrélation détaillée entre les modifications structurales (scissions de chaînes et réticulations) ou chimiques (liaisons oxygénées) et les propriétés électroniques du matériau.

(*) Séance du 14 janvier 1963.
(1) J. F. FOWLER, *Proc. Roy. Soc.*, A, 236, 1956, p. 464.
(2) S. MAYBURG et W. L. LAWRENCE, *J. Appl. Phys.*, 23, 1952, p. 1006.
(3) R. A. MAYER et al., *J. Appl. Phys.*, 27, n° 9, septembre 1956, p. 1012.
(4) Y. ZARAUD, *Thèse d'État*, Faculté des Sciences, Paris, 1962.
(5) N. W. RAMSEY, *Nature*, 172, 1953, p. 214.
(6) R. M. BLACK et A. CHARLESBY, *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 7, 1959, p. 126.
(7) D. S. BALLANTINE et al., *J. Pol. Sc.*, 13, 1954, p. 410.

(*Laboratoire Central des Industries électriques, 33, avenue du Général-Leclerc, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude spectroscopique du cyclohexanol en solution dans le tétrachlorure de carbone.* Note (*) de Mlle **Janine Chevalley**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons déterminé par spectroscopie infrarouge l'état de désassociation du cyclohexanol en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone.

Nous nous sommes proposé d'étudier les spectres du cyclohexanol en solution dans le tétrachlorure de carbone et nous envisageons de déterminer le pourcentage d'hydroxyle libre. Ces spectres ont été réalisés dans la région du fondamental de la bande OH à l'aide d'un appareil « Perkin-Elmer 221 » équipé d'un réseau. Le pouvoir de résolution est, dans les conditions où nous avons travaillé, d'environ 2 cm^{-1}. La température à laquelle ont été faits les spectres est de l'ordre de 30°C. Le tétrachlorure de carbone et le cyclohexanol ont été soigneusement purifiés, le premier par simple distillation, le second par bidistillation sous vide.

Le spectre du cyclohexanol en solution dans le tétrachlorure de carbone est semblable à ceux des autres alcools en solution dans le même solvant. Rappelons qu'il y a essentiellement deux bandes, l'une très large pouvant avoir, selon les concentrations, deux maximums vers 3 375 et 3 500 cm^{-1}, l'autre plus fine, située, pour les différents alcools entre 3 600 et 3 650 cm^{-1}. La première bande est attribuée aux hydroxyles liés, la seconde aux hydroxyles libres. L'importance relative de ces bandes varie avec la dilution et la température.

Nous nous sommes surtout intéressés à la bande des hydroxyles libres dans le domaine des solutions diluées. Étant donné l'étalement de nos spectres (100 cm^{-1} = 20 cm), nous avons constaté que la bande des hydroxyles libres était dissymétrique; la pente de la bande du côté des basses fréquences est moins forte que celle du côté des grandes fréquences, de plus cette pente a une brusque variation et il semble qu'on puisse décomposer la bande en deux autres, l'une, la plus importante située vers 3 623 cm^{-1}, l'autre vers 3 612 cm^{-1}. La largeur de la bande à mi-hauteur $\Delta\mu$ (1/2) est de 20 à 21 cm^{-1}, mais si nous traçons par le maximum à 3 623 cm^{-1} une droite verticale et si nous prenons le symétrique par rapport à cette droite de la partie de la bande se trouvant vers les grandes fréquences, nous obtenons ainsi une bande symétrique dont la largeur à mi-hauteur $\Delta\mu$ (1/2) sym. est de 16 cm^{-1}.

M. Oki et H. Iwamura (1) ont également observé cette dissymétrie pour plusieurs alcools aliphatiques primaires et secondaires; ils ont comme nous, décomposé la bande en deux bandes symétriques et ils les ont attribuées à deux isomères de rotation.

Les valeurs de $\Delta\mu\,(1/2)$ et $\Delta\mu\,(1/2)$ sym. citées plus haut sont valables tant qu'il n'y a pas empiètement de la bande des hydroxyles libres, c'est-à-dire jusqu'à la concentration de 0,4 mol/l environ.

Nous avons mesuré les densités optiques D_{max} au maximum de la bande de 3 623 cm^{-1}, les largeurs de bande dissymétrique et symétrique et nous avons déterminé par pesée les aires des bandes dissymétriques et symétriques; nous avons ensuite calculé le coefficient d'extinction spécifique ε_{max} :

$$\varepsilon_{max} = \frac{D_{max}}{C_A l},$$

C_A, concentration en moles par litre de cyclohexanol;
l, épaisseur de la cuve en cm;
et les aires spécifiques A et A_s :

$$A = \frac{\text{aire bande dissymétrique}}{C_A l}, \qquad A_s = \frac{\text{aire bande symétrique}}{C_A l}.$$

A partir de ces grandeurs, nous avons calculé les coefficients α_1, α_2 et α_3 :

$$\alpha_1 = \frac{\varepsilon_{max}}{\lim\limits_{C_A \to 0} \varepsilon_{max}}, \qquad \alpha_2 = \frac{A}{\lim\limits_{C_A \to 0} A}, \qquad \alpha_3 = \frac{A_s}{\lim\limits_{C_A \to 0} A_s}.$$

D'après certains auteurs dont E. G. Hoffmann (2), le coefficient α_1 représente le pourcentage d'hydroxyles libres ou de monomolécules dans la solution; ceci nécessite que la largeur de bande reste constante et en toute rigueur, il faut prendre les rapports des aires α_2 et α_3. Pour les solutions diluées ($C_A \leq 0{,}198$ mol/l dans nos mesures) α_1, α_2 et α_3 coïncident à quelques pour-cent près. Ensuite α_1 est nettement inférieur à α_2 et α_3, mais la largeur de la bande $\Delta\mu\,(1/2)$ a augmenté, de plus il y a empiètement de la bande des polymolécules ce qui réduit la précision des mesures. Nous notons par ailleurs que α_2 et α_3 sont pratiquement égaux : ceci est normal si l'on considère que le rapport des aires des deux bandes $A_s/A - A_s$ est toujours voisin de 3-4.

Aux très fortes concentrations, nous n'avons pas fait la décomposition de l'aire en 2, car du fait de l'empiètement, ce serait trop imprécis.

Nos résultats sont donnés dans le tableau I.

Nous noterons que nous n'avons pas appliqué les corrections prévues par Ramsay (3) afin d'avoir des grandeurs réelles et non apparentes, mais étant donné que dans le calcul de α_1, α_2 et α_3 nous faisons des rapports et que nous avons toujours travaillé dans les mêmes conditions de résolution, ces corrections s'éliminent. D'autres auteurs (4) font de même.

Nous avons fait un grand nombre de mesures dans le domaine des solutions diluées afin de déterminer avec le maximum de précision les valeurs limites de ε_{max} A et A_s lorsque la concentration du cyclohexanol C_A tend vers zéro. Nous obtenons

$$\lim_{C_A \to 0} \varepsilon_{max} = 53 \pm 3, \qquad \lim_{C_A \to 0} A = 1125 \pm 75, \qquad \lim_{C_A \to 0} A_s = 850 \pm 60.$$

TABLEAU I.

Système cyclohexanol-Tétrachlorure de carbone.

C_A (mol/l).	ε_{max}.	A.	A_f.	α_1.	α_2.	α_2.	$\Delta\mu\frac{1}{2}$	$\Delta\mu\frac{1}{2}$ sym.
$0,0031_7$	53	1 080	842	1	0,96	0,99	20,5	17
0,0042	55,5	1 114	838	1,046	0,99	$0,99_6$	20	16
$0,0084_5$	51	1 118	858	0,96	0,99	1,01	20	16
0,0102	49	1 078	778	0,925	0,96	0,92	21	16,5
0,0218	53	1 093	796	1	0,97	0,94	20	16
$0,031_7$	51	1 112	905	0,96	0,99	1,06	21	17
$0,042_3$	52	1 173	806	0,98	1,04	0,98	20	16
$0,084_5$	45,3	1 070	824	0,86	0,95	0,97	21	17
0,109	46,3	963	675	0,87	0,85	0,80	20,5	16
0,198	37	821	617	0,70	0,73	0,73	22	16
0,455	26,8	710	540	0,51	0,63	0,64	26,5	19
0,978	13,5	410	327	0,25	0,36	0,38	26	22
1,90	9,2	231	179	0,17	0,21	0,21	26	19
2,83	6,6	174	139	0,13	0,15	0,16	26	23
3,78	4,4	114	107	0,08	0,10	0,13	25	–
6,12	2,6	72	–	0,05	0,06	–	27	–
8,25	1,2	28	–	0,02	$0,02_5$	–	–	–
9,43	0,7	14	–	$0,01_3$	0,01	–	–	–

Les marges d'erreur ont été déterminées en fonction de la divergence des points expérimentaux, car nos spectres sont en général bien reproductibles (à 1 ou 2 % près).

Dans le cas des solutions concentrées, la détermination de la bande des hydroxyles libres a été faite en utilisant la méthode de Fox et Martin. Il en résulte une marge d'erreur plus grande. Nous évaluons l'erreur sur α à 10 %, pour les solutions diluées, et à 20 % pour les solutions concentrées.

Ce système cyclohexanol-tétrachlorure de carbone avait été étudié par E. G. Hoffmann (2) dans le second harmonique à 21°,5. Les valeurs de α_1 que nous avons calculées à partir de ses valeurs de ε_{max} (2) sont un peu inférieures à nos valeurs de α_1, la température étant plus basse.

Un autre auteur (5) donne pour ce système juste un point en accord satisfaisant avec nos mesures si l'on tient compte du fait que la résolution n'est pas la même.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) M. OKI et H. IWAMURA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 1959, p. 950.

(2) E. G. HOFFMANN, *Z. Phys. Chem.*, B 53, 1943, p. 179-212.

(3) D. A. RAMSAY, *J. Amer Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 72-80.

(4) P. HUYSKENS, T. HUYSKENS-ZEEGERS et J. J. CAPART, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 68, 1959, p. 515-524.

(5) M. C. FLETT, *Spectrochimica Acta*, 10, 1957, p. 21-37.

(*Centre de Recherches de Chimie,*
École Centrale des Arts et Manufactures, Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les tellurures des éléments des terres rares de formule générale* MTe_2. Note (*) de Mme **Marie Paule Pardo**, MM. **Jean Flahaut** et **Louis Domange**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons décrit précédemment (1) le tellurure de cérium $CeTe_2$, quadratique du type $FeAs_2$, et nous avons montré l'existence d'un domaine d'homogénéité compris entre $CeTe_2$ et $CeTe_{1,83}$.

La présente Note est consacrée à l'extension de ce travail à la série des terres rares. Nous avons retrouvé ce type de combinaison avec les premiers éléments de la série, du lanthane au dysprosium inclus. Les six composés que nous avons isolés sont décrits ici pour la première fois. Dans le cas de l'erbium et de l'yttrium les phases obtenues sont tout à fait différentes; nous ne les avons pas encore étudiées, et nous ignorons actuellement leur composition.

Les tellurures sont préparés par union directe des éléments pris en proportions voulues, dans des ampoules de pyrex scellées sous vide et chauffées pendant 10 jours à 550°. A cette température la combinaison est totale en deux jours, mais la cristallisation des produits semble défectueuse et l'étude des diagrammes de rayons X est difficile. Par contre le chauffage prolongé améliore la qualité des diagrammes.

Afin de rechercher l'existence des domaines d'homogénéité au voisinage de la formule théorique, nous avons utilisé, avec le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme et le samarium, des séries de cinq mélanges de formules : $MTe_{2,1}$, MTe_2, $MTe_{1,9}$, $MTe_{1,8}$, $MTe_{1,7}$.

Avec le gadolinium et le dysprosium nous nous sommes limités aux trois compositions MTe_2, $MTe_{1,9}$ et $MTe_{1,8}$.

Les diagrammes de rayons X de tous ces produits sont semblables et s'interprètent dans le système quadratique, avec les intensités caractéristiques du type $FeAs_2$ ou PbFCl. Du point de vue cristallographique ils correspondent donc aux phases de formules MTe_2. Les paramètres a et c ont été calculés à l'aide de la méthode des moindres carrés en utilisant les six dernières raies facilement lisibles des diagrammes (105, 213, 220, 106, 223 et 215). Nous donnerons, à titre d'exemple, les résultats obtenus avec le tellurure de lanthane :

Formule brute.	$LaTe_{2,1}$.	$LaTe_{2,0}$.	$LaTe_{1,9}$.	$LaTe_{1,8}$.
a (Å)	4,555	4,561	4,515	4,526
c (Å)	9,173	9,178	9,198	9,200
$\frac{c}{a}$	2,018	2,012	2,038	2,033

L'approximation sur a étant voisine de 0,007 Å et celle sur c de 0,012 Å, on observe que les paramètres gardent des valeurs sensiblement cons-

tantes, d'une part pour les compositions $LaTe_{2,1}$ et $LaTe_{2,0}$ avec les valeurs moyennes :

$$a = 4,558 \text{ Å}, \quad c = 9,176 \text{ Å}, \quad \frac{c}{a} = 2,013$$

et d'autre part pour les compositions $LaTe_{1,9}$ et $LaTe_{1,8}$ avec les valeurs moyennes :

$$a = 4,520 \text{ Å}, \quad c = 9,199 \text{ Å}, \quad \frac{c}{a} = 2,035$$

le passage de la composition $LaTe_{2,0}$ à $LaTe_{1,9}$ s'effectue avec une contraction du paramètre *a* et une dilatation du paramètre *c*, qui ne peuvent s'expliquer que par l'existence d'un domaine d'homogénéité.

Il est difficile de fixer avec plus de précision les limites de ce domaine car les variations observées sont trop faibles et les erreurs de mesure relativement trop importantes. Nous pensons cependant que la limite supérieure doit être le composé stœchiométrique $LaTe_2$.

Avec les tellurures de cérium, les résultats sont comparables aux précédents, mais la variation des paramètres est plus faible qu'avec le tellurure de lanthane et la solution solide semble donc avoir une étendue plus petite, mais difficile à préciser exactement.

Dans le cas des tellurures de praséodyme, de néodyme et de samarium, éléments qui suivent le cérium dans la série des terres rares, on n'observe pas de changements dans l'aspect des diagrammes et dans les valeurs des paramètres, entre les compositions MTe_2 et $MTe_{1,9}$. Par contre une variation inattendue se manifeste entre les compositions $MTe_{1,9}$ et $MTe_{1,8}$. Cette observation tendrait à prouver que pour ces tellurures il n'existe pas de composés stœchiométriques mais seulement un domaine non stœchiométrique d'étendue relativement étroite, se situant entre $MTe_{1,9}$ et $MTe_{1,8}$. Comme pour les premiers éléments, un appauvrissement en tellure est toujours accompagné d'une nette diminution du paramètre *a* et d'une dilatation plus faible du paramètre *c*.

Dans le cas des tellurures de gadolinium et de dysprosium, les paramètres ne varient plus pour les diverses compositions étudiées, et nous n'avons pas de raisons de décider si la phase observée correspond à une composition stœchiométrique ou non. C'est seulement en comparant avec les résultats précédents que nous pouvons avancer l'existence de composés non stœchiométriques, situés, par exemple, vers $MTe_{1,8}$ ou $MTe_{1,7}$. On peut en effet penser que l'écart avec la stœchiométrie observé pour le praséodyme, le néodyme et le samarium ne peut que s'accentuer en avançant dans la série des terres rares. Un semblable phénomène a été démontré pour les sulfures (2) et les séléniures (3) des mêmes éléments. Ce point de vue est confirmé par le fait que dans le diagramme reproduisant les valeurs des paramètres *a* et *c* en fonction des rayons des cations, les points figuratifs des tellurures de gadolinium et de dysprosium sont en dehors de la courbe construite à partir des premiers éléments.

Le tableau ci-contre reproduit les valeurs moyennes des paramètres de part et d'autre des domaines d'homogénéité.

	a(Å).	c(Å).	$\frac{c}{a}$.
$LaTe_2$-$LaTe_{1,9}$	4,56-4,52	9,17-9,20	2,013-2,035
$CeTe_2$-$CeTe_{1,9}$	4,49-4,47	9,10-9,11	2,027-2,038
$PrTe_{1,9}$-$PrTe_{1,8}$	4,46-4,44	9,05-9,06	2,029-2,041
$NdTe_{1,9}$-$NdTe_{1,8}$	4,42-4,40	9,03-9,04	2,043-2,054
$SmTe_{1,9}$-$SmTe_{1,8}$	4,37-4,35	9,00-9,01	2,059-2,071
$GdTe_n$ (*)	4,32	8,98	2,079
$DyTe_n$ (*)	4,29	8,91	2,074

(*) *n* vraisemblablement compris entre 1,8 et 1,7.

Les valeurs sont données à ± 0,01 Å pour le paramètre *a*, ± 0,02 Å pour le paramètre *c* et à ± 0,009 pour le rapport *c*/*a*.

Le travail précédent, effectué sur des tellurures préparés à 550°C, a été complété par l'étude des produits obtenus dans des conditions semblables, mais en achevant la préparation par un chauffage de 2 h à 1 000°C dans des ampoules de silices scellée sous vide, suivi d'une trempe à l'eau. Les résultats de ces deux séries d'expérience sont sensiblement les mêmes en ce qui concerne l'existence et l'étendue des domaines d'homogénéité. Seul le tellurure de dysprosium ne semble pas stable à 1 000°C.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) J. FLAHAUT, L. DOMANGE, M. P. PARDO, A. NADERI et M. GUITTARD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 134.

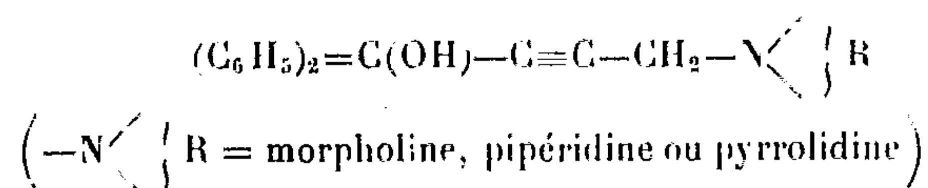
(2) J. FLAHAUT, M. GUITTARD et M. PATRIE, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1917.

(3) A paraître prochainement.

(4) A. BENACERRAF, *Thèse Doctorat en Pharmacie*, Paris, 1959.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Aminoalcools et aminocétones aromatiques à chaîne butylique saturée et insaturée.* Note (*) de MM. **Jean-Albert Gautier** et **Claude Combet-Farnoux**, présentée par M. Marcel Delépine.

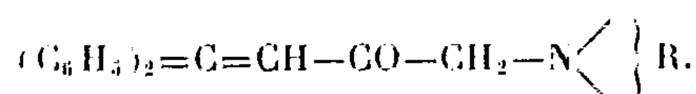
Les diphénylbutynols aminés de formule générale



$$(C_6H_5)_2{=}C(OH){-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}N\langle\;\rangle R$$

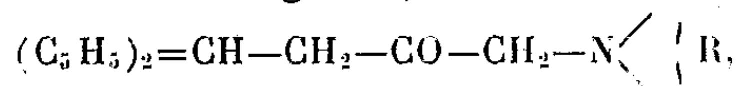
$$\left(-N\langle\;\rangle R = \text{morpholine, pipéridine ou pyrrolidine}\right)$$

subissent la transposition de Meyer-Schuster en buténones



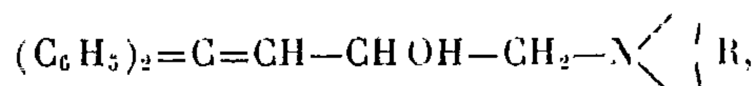
$$(C_6H_5)_2{=}C{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}N\langle\;\rangle R.$$

L'hydrogénation de ces dernières engendre, selon les modalités, soit les butanones



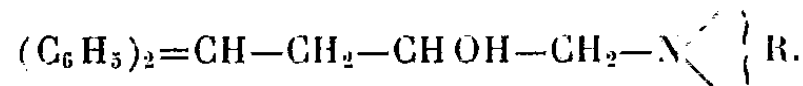
$$(C_6H_5)_2{=}CH{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}N\langle\;\rangle R,$$

soit les buténols



$$(C_6H_5)_2{=}C{=}CH{-}CHOH{-}CH_2{-}N\langle\;\rangle R,$$

soit enfin les butanols

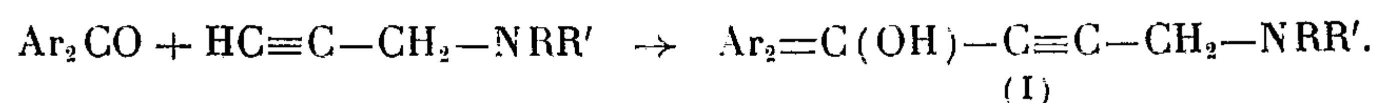


$$(C_6H_5)_2{=}CH{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_2{-}N\langle\;\rangle R.$$

L'ensemble de ces espèces chimiques, nouvelles pour la plupart, présente un intérêt pharmacologique.

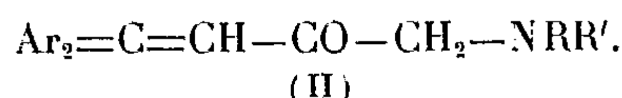
La Pharmacologie prospecte aujourd'hui préférentiellement des séries plurifonctionnelles nouvelles, dont les termes ne peuvent être obtenus qu'à l'aide de « synthèses multistades ». Bien que les relations entre structure chimique et caractères biologiques soient imparfaitement codifiées, il existe pourtant des assemblages d'atomes qui semblent supporter certaines propriétés physiologiques. C'est ainsi que, selon des hypothèses pharmacologiques qu'on ne saurait détailler ici, il paraît s'attacher un intérêt aux composés présentant des fonctions alcooliques ou cétoniques greffées sur une chaîne en C_4 saturée ou éthylénique, en relation à une de ses extrémités avec deux noyaux aromatiques ou hétérocycliques, et à l'autre avec un reste aminé variable. Nous nous sommes proposé de comparer sur les composés présentant ce squelette l'incidence pharmacologique des fonctions supportées par la chaîne, telles que hydroxyles, carbonyles et liaisons multiples. Dans ce but nous avons recherché une méthode générale de préparation dans les synthèses acétyléniques au sein de NH_3 liquide dont l'un de nous a signalé le caractère avantageux ([1]). Voici le schéma de ces synthèses :

On condense d'abord une cétone aromatique avec une amine acétylénique :



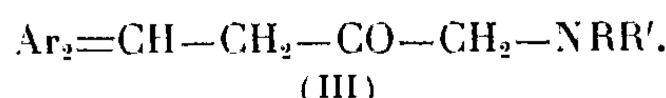
$$Ar_2CO + HC{\equiv}C{-}CH_2{-}NRR' \rightarrow \underset{(I)}{Ar_2{=}C(OH){-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}NRR'}.$$

Puis l'aminoalcool acétylénique est soumis à la transposition de Meyer-Schuster et transformé en aminocétone éthylénique :



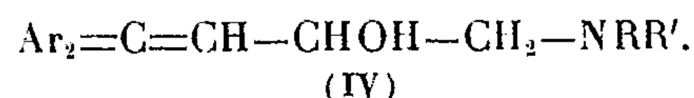
$$Ar_2{=}C{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}NRR'. \quad (II)$$

Cette dernière est susceptible d'hydrogénation sélective : le nickel de Raney en milieu neutre, qui respecte le carbonyle, conduit à la cétone saturée :



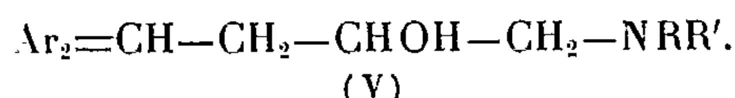
$$Ar_2{=}CH{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}NRR'. \quad (III)$$

L'hydrure $Al\,Li\,H_4$, en revanche, réduit seulement le carbonyle et engendre l'alcool secondaire insaturé :



$$Ar_2{=}C{=}CH{-}CHOH{-}CH_2{-}NRR'. \quad (IV)$$

Enfin le nickel de Raney réagissant en milieu alcalin selon Delépine et Horeau [2] hydrogène à la fois la liaison éthylénique et le carbonyle, ce qui donne naissance à l'alcool saturé :

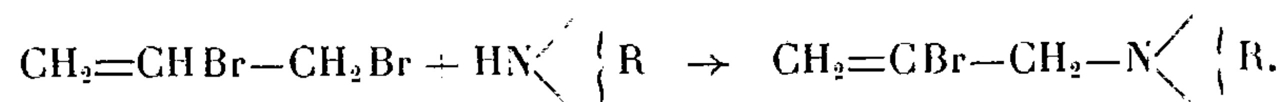


$$Ar_2{=}CH{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_2{-}NRR'. \quad (V)$$

Ce sont surtout les dérivés (II, (III), (IV) et (V) qui sont destinés aux comparaisons pharmacologiques évoquées plus haut.

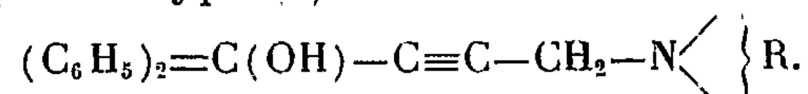
Dans l'étude méthodique que nous avons entreprise nous avons mis en œuvre comme matière de départ différentes cétones aromatiques et différentes amines; nous envisageons dans cette Note les dérivés obtenus à partir de la benzophénone, et présentant comme restes aminés ceux de la morpholine, de la pipéridine et de la pyrrolidine.

La première étape de la synthèse consiste dans l'alcynylation de ces trois amines secondaires; elles sont d'abord condensées avec le dibromopropène :



$$CH_2{=}CHBr{-}CH_2Br + HN\langle\ \}R \rightarrow CH_2{=}CBr{-}CH_2{-}N\langle\ \}R.$$

Puis l'aminobromopropène obtenu est traité dans NH_3 liquide par NH_2Na en présence de benzophénone; sous l'influence de l'amidure, l'aminobromopropène perd une mole HBr et se transforme en acétylénique vrai, tandis que ce dernier se condense avec la cétone aromatique et engendre le carbinol acétylénique de type (I) :



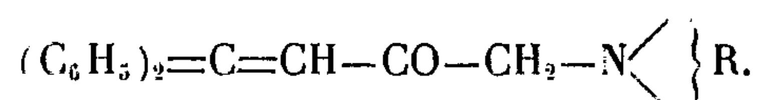
$$(C_6H_5)_2{=}C(OH){-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}N\langle\ \}R.$$

Ces aminobutynols diarylés forment des bases stables, bien cristallisées, à point de fusion net, donnant avec les acides des sels bien définis. Leur constitution a été vérifiée par l'analyse élémentaire et fonctionnelle (dosage

de l'azote basique en milieu anhydre), par leur spectre infrarouge et par diverses propriétés (semi-hydrogénation et hydrogénation totale de la triple liaison).

Cette série était déjà représentée dans la Bibliographie par certains termes, obtenus d'ailleurs de tout autre façon; nous ne décrirons pas davantage les composés isolés, nous bornant à noter que notre méthode les fournit avec des rendements de l'ordre de 70 %.

La seconde étape met en jeu le réarrangement de Meyer-Schuster : chauffés au bain-marie avec H_2SO_4 6 *n*, les aminobutynols (I) se transposent en buténones de type (II) :

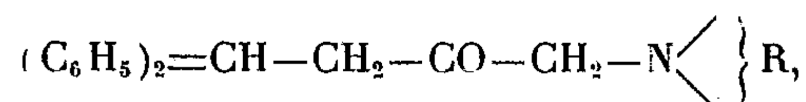


Ces aminobuténones sont isolées par épuisement à l'éther après alcalinisation. Les huiles colorées obtenues sont difficiles à purifier par distillation, même sous vide poussé, du fait de la médiocre stabilité de ces bases; il est préférable de les transformer en chlorhydrates. Cette instabilité a d'ailleurs été signalée pour certains représentants de séries comparables [aminopenténones diarylées ([3])].

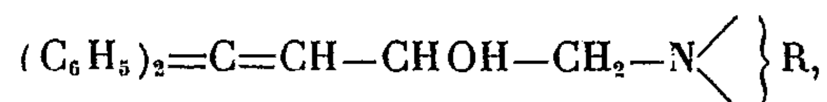
La constitution des bases et de leurs sels a été vérifiée, outre l'analyse chimique, par leur spectre infrarouge (vers 1680 cm^{-1}, bande du carbonyle décalée par la conjugaison du CO).

Ces buténones substituées, obtenues avec un rendement de l'ordre de 60 %, représentent une série nouvelle à notre connaissance; nous en avons préparé différents sels parfaitement stables, tous colorés en jaune, ainsi que des semi-carbazones cristallisées. Certains termes ont révélé des propriétés anesthésiques locales intéressantes.

Régénérées de leurs chlorhydrates, les bases (II) ont subi l'hydrogénation sélective prévue : le nickel de Raney les a transformées en butanones correspondantes de type (III) :

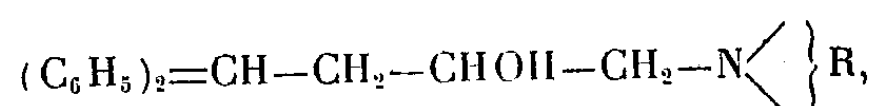


qui forment des huiles peu stables donnant avec les acides des sels stables incolores; le spectre infrarouge montre la bande du CO à la position normale (1710 cm^{-1}) du fait de l'absence de conjugaison. L'hydrure $AlLiH_4$ conduit pareillement à la série des buténols (IV) :

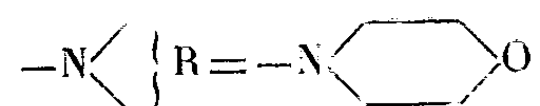


présentant des caractères voisins des butanones précédentes : bases peu stables, sels stables incolores; la bande infrarouge du CO a fait place à celle

du OH (3 400 cm^{-1}). Enfin le nickel de Raney alcalinisé a transformé les mêmes buténones (II) en butanols de type (V) :



que nous avons d'ailleurs également obtenus par hydrogénation dans les mêmes conditions des buténols (IV) ci-dessus; les aminobutanols dérivés de la pipéridine et de la pyrrolidine sont des huiles incristallisables, le dérivé morpholiné



forme des cristaux F 124°. Tous donnent des sels stables incolores.

Les composés des séries (III), (IV) et (V) étaient jusqu'ici, croyons-nous, inconnus; notre méthode y accède avec des rendements satisfaisants; plusieurs d'entre eux ont déjà montré des propriétés pharmacologiques intéressantes. La description des individus chimiques isolés et les observations d'ordre physiologique seront consignées dans un autre Recueil; enfin nous ferons connaître ultérieurement le développement d'un travail analogue dans les séries dérivant des cétones différentes de la benzophénone.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) J.-A. GAUTIER, *Ann. Chem.* (sous presse).

(2) M. DELÉPINE et A. HOREAU, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1301.

(3) M. P. W. HUGGIL et J. D. ROSE, *J. Chem. Soc. London*, 1, 1950, p. 335.

(*Faculté de Pharmacie de Paris, Chaire de Chimie organique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Détermination de la configuration des 20-amino-stéroïdes par dichroïsme circulaire.* Note de MM. **Daniel Bertin** et **Maurice Legrand**, présentée par M. Léon Velluz.

La mesure du dichroïsme circulaire, qui a déjà facilité l'étude de l'orientation spatiale des hydroxyles (1), permet encore de fixer la configuration des stéroïdes 20-aminés : l'activité optique des dérivés salicylidéniminés correspondants change, en effet, de signe d'un épimère à l'autre; les composés 20 α-aminés offrent un dichroïsme positif, qui devient négatif dans le cas des isomères 20 β.

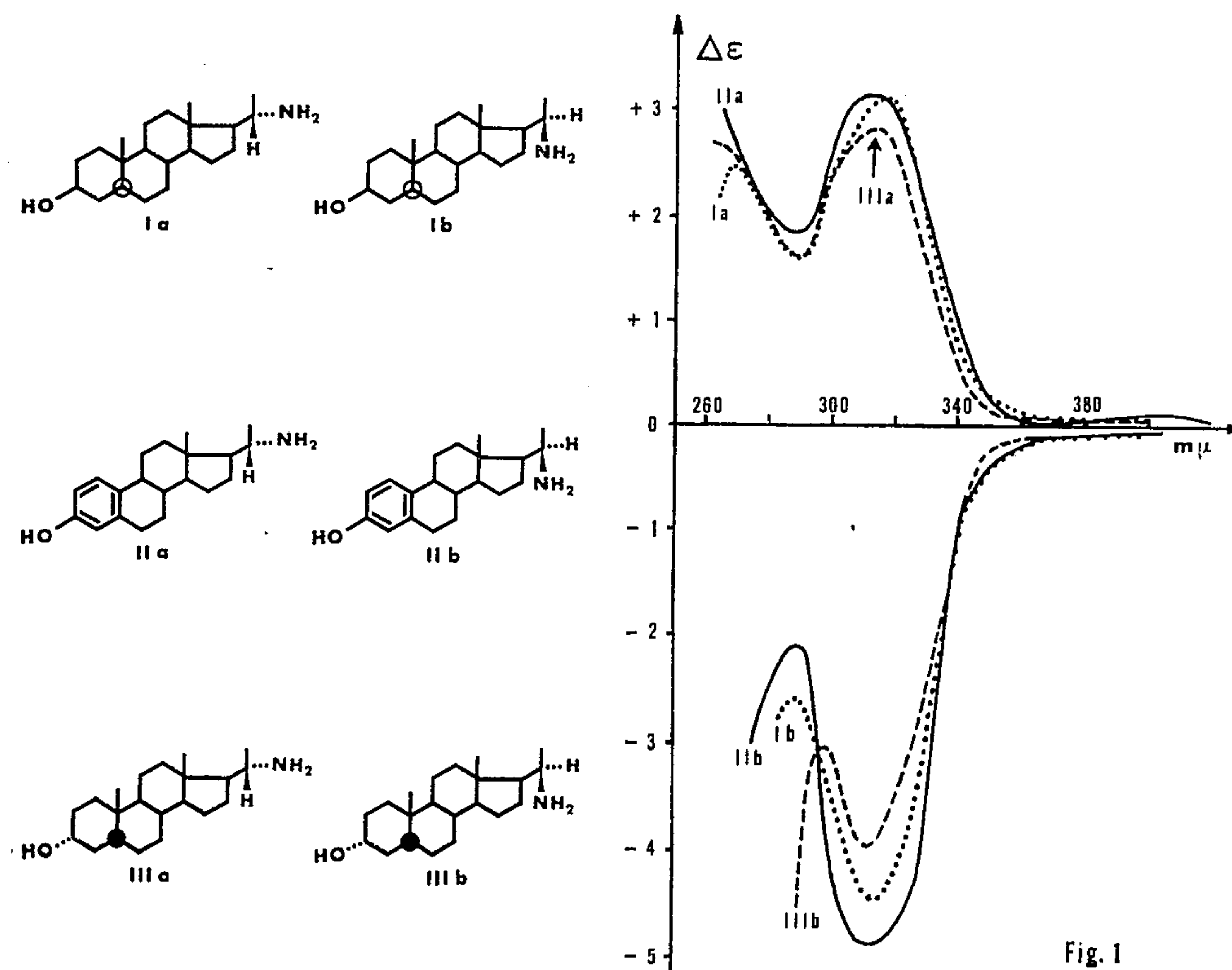
Une méthode générale de préparation des 20-aminostéroïdes comporte l'hydrogénation d'un dérivé 20-iminé ou oximiné, lui-même facilement accessible à partir du 20-oxostéroïde correspondant; mais la réduction n'étant pas stéréospécifique, il est ici essentiel de déterminer la configuration des isomères finalement séparés de la réaction.

Les écarts entre les constantes physiques des 20 α- et 20 β-amino-stéroïdes n'étant pas suffisants (2), nous avons recherché des dérivés caractéristiques mieux différenciés. Ainsi, les bases de Schiff des 20-amino-stéroïdes avec l'aldéhyde salicylique se distinguent convenablement, pour chaque couple d'isomères, tant par leur point de fusion que par leur pouvoir rotatoire. Sur ces substances, la mesure du dichroïsme circulaire [(1), (3)] s'est, en outre, révélée très avantageuse. Les deux épimères arylidéniminés conduisent, en effet, à des courbes dichroïques pratiquement antipodales (*fig.* 1). Le dichroïsme est positif pour les bases de Schiff des dérivés 20 α, telle la funtuphyllamine A (I *a*) (4) dont la configuration a été déjà établie par dégradation de Curtius de l'acide correspondant (5).

La détermination du dichroïsme circulaire permet, d'autre part, d'évaluer la proportion d'isomères 20 α et 20 β contenue dans un mélange et de rechercher les conditions opératoires optimales pour préparer l'un ou l'autre des épimères 20-aminés. La méthode nous a été particulièrement utile lors de la préparation des couples d'isomères (II *a*)-(II *b*) (6) et (III *a*)-(III *b*) (7) (tableau).

	20-aminostéroïdes.		Dérivés salicylidéniques.			
					Dichroïsme (dioxane)	
	F (°C).	$[\alpha]_D$ (°).	F (°C).	$[\alpha]_D$ ($CHCl_3$) (°).	λ (mμ).	Δε.
Série α :						
(I *a*)........	172	+14 (EtOH)	220	+ 87	315	+3,05
(II *a*) (8)....	234	+78 (EtOH)	186	+139	315	+3,10
(III *a*)......	209	+25 (MeOH)	125	+ 70	315	+2,80
Série β :						
(I *b*)........	174	+ 2 (EtOH)	145	−117	315	−4,50
(II *b*) (8)....	207	+58 (EtOH)	140	−115	315	−5,10
(III *b*)......	169	+12 (MeOH)	Résine	− 84	315	−3,90

L'absorption dichroïque relativement forte des dérivés salicylidéniminés semble fournir la preuve de l'existence d'un rotamère déterminé, ou tout au moins de la prépondérance de l'un d'eux. Or, actuellement, il ne paraît pas possible de fixer une conformation précise à ce rotamère; on ne peut donc pas appliquer une règle analogue à celle de l'octant pour définir une configuration absolue. Il serait d'ailleurs imprudent d'attribuer au chromophore salicylidéniminé les symétries du carbonyle sans connaître exactement la nature de la transition responsable du dichroïsme. En absorption



isotrope, le groupe salicylidéniminé présente, dans le proche ultraviolet, des maximums à 400, 314 et 280 mμ avec des ε voisins respectivement de 1550, 3 700 et 6 000. D'après le dichroïsme circulaire, la bande située à 400 mμ, qu'il semblerait logique d'attribuer à une transition $n \to \pi^*$, est totalement dépourvue d'activité optique. En revanche, la première bande optiquement active se situerait plutôt vers 314 mμ.

D'autres essais, actuellement en cours sur d'autres composés aminés optiquement actifs, laissent présager que les groupes fixés sur le carbone portant la fonction aminée prennent toujours, selon leur taille, la même orientation par rapport au chromophore lorsque ces composés appartiennent à la même série active. Si cette observation se trouve confirmée, le signe des courbes dichroïques permettra donc de déterminer la configuration absolue des dérivés aminés optiquement actifs. Nous nous proposons de développer cette étude dans une prochaine publication.

(1) M. Legrand et R. Viennet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2985.

(2) R. A. Lucas, D. F. Dickel, R. L. Dziemian, M. J. Ceglowski, B. L. Hensle et H. B. Mac Phillamy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5690.

(3) L. Velluz et M. Legrand, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 603.

(4) M. M. Janot, Qui Khuong-Huu et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2445.

(5) V. Cerny, L. Labler et F. Sorm, *Chem. Listy*, 50, 1956, p. 1126; *Coll. Czechoslow. Chem. Communs.*, 22, 1957, p. 76.

(6) L. Velluz, D. Bertin, L. Nedelec et C. Plotka, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 436.

(7) L. Nedelec, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(8) La détermination du dichroïsme circulaire nous a révélé que le produit que nous avions décrit (6) comme devant être le 3-hydroxy 20 β-amino 19-nor 1.3.5(10)-pregnatriène contenait une proportion importante d'isomère 20 α.

(Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Romainville, Seine.)

MINÉRALOGIE. — *Sur une réaction à l'état solide de la fluorine-antozonite.* Note (*) de M. **Parviz Assadi**, présentée par M. Jean Wyart.

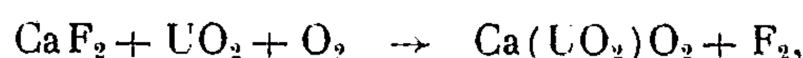
A l'aide de l'analyse thermique différentielle, de la thermobalance et des rayons X, on étudie la fluorine-antozonite et l'on décrit un phénomène complexe à manifestation endothermique de cette fluorine uranifère.

Comme nous l'avons déjà signalé ([1]) le diagramme de l'analyse thermique différentielle de la fluorine-antozonite, exempte d'impuretés carbonatées, se caractérise par un seul pic endothermique vers 960°C, lequel, pour des teneurs en uranium supérieures à 50.10^{-6}, a été net et toujours reproductible, sur nos appareils.

La thermobalance enregistre une perte de poids sensible à cette même température.

Le diagramme de Debye-Sherrer du mineral ainsi chauffé à l'air libre pour les teneurs élevées de l'ordre de 2 % d'uranium révèle la formation d'un nouveau produit, l'uranate de calcium.

Il est évident que la cristallisation de cet uranate devrait se traduire par un phénomène exothermique, cependant le dégagement des gaz occlus dans la fluorine-antozonite ([2]), libérés au cours de la destruction du réseau d'une partie du mineral hôte, ainsi que le départ du fluor selon la réaction suivante :



$$CaF_2 + UO_2 + O_2 \rightarrow Ca(UO_2)O_2 + F_2,$$

entraînent un phénomène thermique de caractère opposé.

Il est à noter que dans tous les cas la perte de poids obtenue à cette température est plusieurs fois supérieure à celle du fluor résultant de la réaction ci-dessus, et c'est seulement grâce aux gaz occlus que, dans le cas de teneurs en uranium négligeables, nous pouvons détecter cet accident par les méthodes thermiques.

L'étude détaillée des conditions de formation et du type d'uranate de calcium a été conduite à partir du mélange de pechblende assez pure et saine et de fluorine fondue exempte d'inclusions.

L'uranate de calcium rhomboédrique a été obtenu en ajoutant UO_3 ou U_3O_8 dans un bain fondu de chlorure de calcium ([3]).

Par analogie avec les fluorures alcalins, on a déjà essayé d'introduire du dioxyde d'uranium dans la fluorine, et en chauffant cet ensemble, d'étudier la formation probable d'un uranate, mais à cause de la très faible quantité de UO_2 introduit dans celle-ci, la détection de l'uranate a été absolument impossible ([4]).

La nature complexe des uranates [(5), (6)] permet de penser à la formation de plusieurs uranates, tels Ca_2UO_4, $CaUO_3$ (7) et CaU_2O_7 (8), dans le domaine des températures parcouru par le système, selon l'excès de l'un ou l'autre des constituants initiaux. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié toute une gamme de mélanges.

Résumons ainsi nos résultats :

1° L'analyse thermique différentielle de produits naturels et de mélanges artificiels, à des teneurs variées d'uranium, toujours compactés autour de protège-couple, est effectuée sur deux appareils, l'un avec couple de chromel-alumel, une vitesse de chauffe de 10°/mn et une sensibilité maximale d'enregistrement de 25 cm/mV, l'autre avec un couple Pt, Pt-Rh, une vitesse de 60°/mn et une sensibilité de 25 cm/50 μV.

Pour la fluorine-antozonite, à de rares exceptions près, dues à la compacité différente, ou à la pression partielle anormale des gaz dégagés, ou encore à une perturbation instrumentale, les pics se situent autour de 960°C. Pour les mélanges, quand la proportion est favorable à un dégagement considérable du gaz, les mêmes pics se groupent autour de 850°C.

Le décalage des pics dans ces deux séries de cas ci-dessus provient sans doute de l'arrangement épitaxique entre UO_2 et CaF_2 qui rendent plus difficile la libération des gaz occlus et du fluor.

2° Les analyses thermopondérales ont été effectuées sur deux appareils, de caractéristiques différentes, à partir de prises d'essai de 200 à 500 mg en poudre non comprimée.

On constate alors :

— Sur l'appareil le moins sensible on enregistre une seule perte coïncidant, à peu près, avec la température de pic de l'A. T. D.

— Le diagramme obtenu avec la thermobalance la plus sensible est beaucoup plus significatif. On observe une perte de poids graduelle jusqu'à 350°C, explicable par l'évaporation et le dégagement de l'eau superficielle et d'inclusions. A partir de cette température jusqu'à 700°C une augmentation de poids graduelle provient de la suroxydation du dioxyde d'uranium, et enfin un peu plus haut, la formation de l'uranate se manifeste par une perte de poids plus ou moins prononcée, très souvent à vitesse constante jusqu'à la fin du diagramme et plus rarement, pour certains produits naturels, avec une accélération à 960°C.

3° Les diagrammes de poudre obtenus avant et après les phénomènes thermiques observés laissent supposer que l'uranate de calcium serait déjà formé au-dessous de 800°C, tandis que le dégagement des gaz, en quantité appréciable, a lieu avec un certain retard, à 850° dans le cas de mélanges artificiels et à 960° avec les produits naturels.

Le cliché de diffraction montre aussi que la réaction de cristallisation de l'uranate n'est pas complète, car une partie de l'oxyde d'uranium,

probablement dans tous les cas, résiste à la suroxydation et dans les mélanges artificiels avec excès de pechblende, on identifie UO_2.

Quelles que soient les proportions du mélange, nous n'avons constaté que la formation d'un seul uranate, sans avoir pu identifier les autres uranates de calcium déjà connus.

Comme Zachariasen l'a démontré, la maille de cet uranate ressemble à deux molécules de fluorine sensiblement déformées, donc en portant la fluorine-antozonite à de hautes températures, l'épitaxie naturelle de UO_2 et CaF_2 peut être remplacée par l'épitaxie de $Ca(UO_2)O_2$ et CaF_2.

Les impuretés carbonatées, même en faible quantité, gênent considérablement l'interprétation des courbes.

La décomposition des carbonates, intimement associés à la fluorine, peut entraîner un effritement plus poussé de celle-ci, donc une libération précoce et plus ou moins totale des gaz occlus, pouvant annuler pratiquement la perte de poids normalement enregistrée à 960°C.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) P. ASSADI, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3713.
(2) P. ASSADI et M. CHAIGNEAU, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2798.
(3) W. H. ZACHARIASEN, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 281-285.
(4) K. RECKER, *Fortschr. Miner.*, 39, 1961, p. 69-72.
(5) I. I. CHERNYAEV, V. A. GOLOVNAYA et C. V. ELLERT, *Zh. Neorg. Khim.*, S. S. S. R., 5, n° 7, 1960, p. 1481-1492.
(6) E. A. IPPOLITOVA et L. M. KOVBA, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 138, n° 3, 1961, p. 605-607.
(7) K. B. ALBERMAN, R. C. BLAKEY et J. S. ANDERSON, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1352-1356.
(8) M. E. MROSE, *Amer. Min.*, 38, 1953, p. 1159-1168.

(Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,
Faculté des Sciences, Paris
et *Service de Minéralogie du C. E. N., Fontenay-aux-Roses, Seine.)*

MINÉRALOGIE. — *Synthèse hydrothermale à* 750°C, 1 000 bars *dans le système* Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O *d'amphiboles orthorhombiques et monocliniques.* Note (*) de M. **J. Toshimichi Iiyama**, présentée par M. Jean Wyart.

Deux séries d'amphiboles, orthorhombiques et monocliniques, ont été obtenues facilement à l'état pur et de façon reproductible par synthèse hydrothermale à 750°C, 1000 bars. Ces amphiboles sont caractérisées par l'existence de sodium qui pourrait occuper les sites A et X de la formule structurale des amphiboles $A_{0-1}\,X_2Y_5\,(Al, Si)_8\,O_{22}\,(OH)_2$.

Au cours de recherches sur la saponite (montmorillonite trioctaédrique sodique), nous avons constaté que ce minéral se décompose entre 575 et 850°C, sous une pression d'eau de 1 000 bars, en donnant naissance à une amphibole orthorhombique voisine de l'anthophyllite $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$.

On sait que les amphiboles de ce type sont très difficiles à reproduire au laboratoire. Aussi avons-nous pensé que le sodium et l'aluminium, présents dans la saponite, pourraient avoir favorisé l'apparition de l'anthophyllite, bien que ces deux éléments n'entrent pas en quantité notable dans la composition de cette amphibole.

Pour éclaircir cette question, nous avons entrepris des essais systématiques de synthèse d'amphiboles, à 750°C sous 1 000 bars, dans le système Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O. Dans ce système, la formule générale des amphiboles pouvant s'écrire :



$$Na_a(Na_bMg_{2-b})(Mg_{5-p}Al_p)(Si_{8-z}Al_z)O_{22}(OH)_2,$$

dans laquelle $a = b + z - p$; $0 \leq a \leq 1$; $0 \leq b \leq 2$; $0 \leq p \leq 2$; $0 \leq z \leq 2$, on voit que les compositions susceptibles de donner naissance à une amphibole pure dépendent de quatre paramètres : a, b, p et z, dont trois sont indépendants : par exemple a, p et z.

Des essais préliminaires nous ayant montré que les amphiboles ne se forment que pour des valeurs de z proches de 0 ($z < 0{,}25$), toutes nos expériences ont été conduites à partir de mélanges pour lesquels $z = 0$.

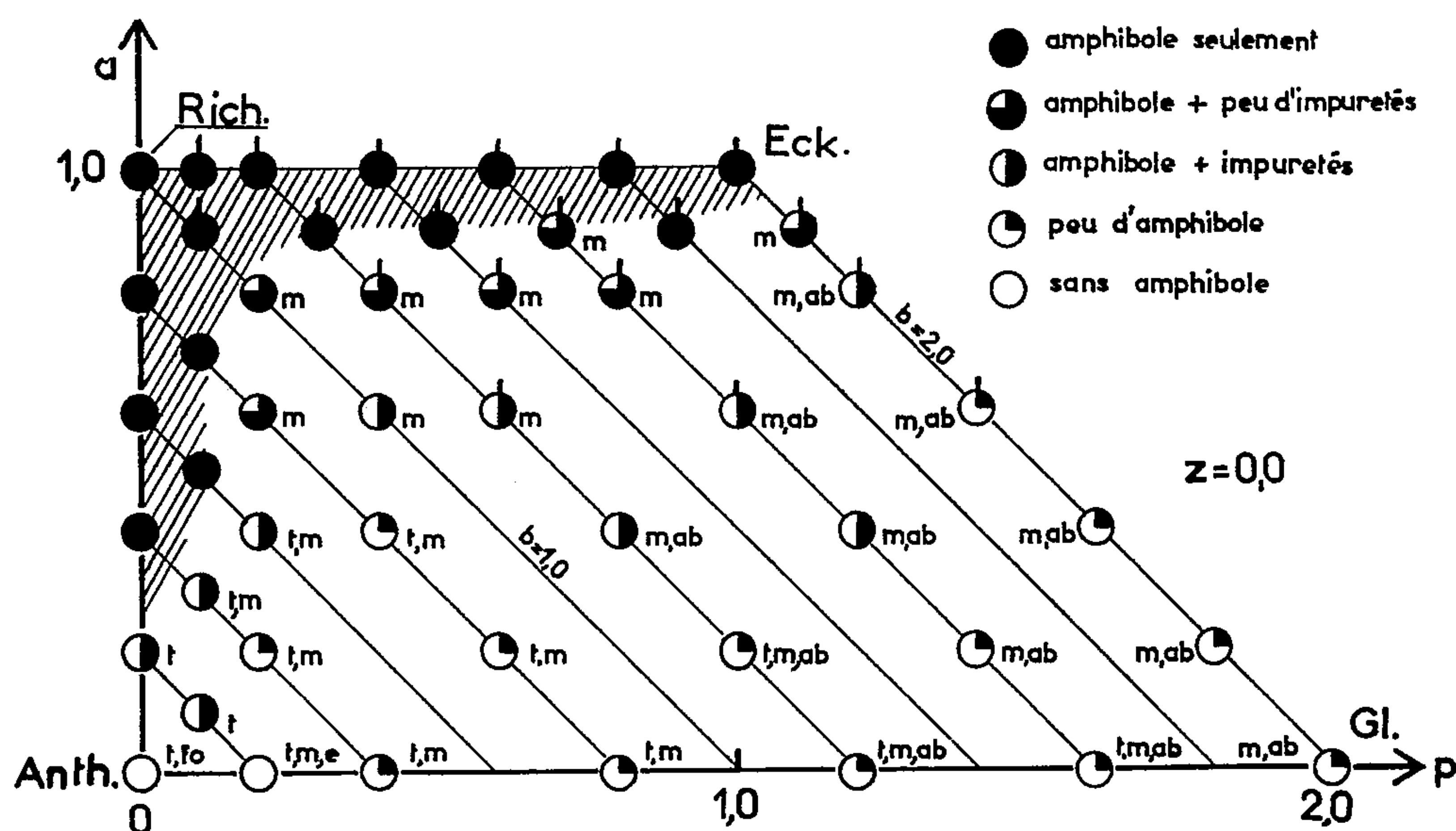
Les paramètres a et p ont varié dans le domaine en forme de trapèze, que montre la figure, les sommets du trapèze correspondant aux quatre amphiboles bien définies : l'anthophyllite (Anth) ($a = b = p = 0$); glaucophane (Gl) ($a = 0$, $b = p = 2{,}0$); eckermanite (Eck) ($a = p = 1{,}0$, $b = 2{,}0$) « richtérite —Na Mg » (Rich) ($a = b = 1{,}0$, $p = 0$).

Les produits de départ sont préparés sous forme de gel selon la technique de Roy (1). Ces gels, introduits dans des tubes en or, ultérieurement scellés, sont portés à 750°C sous 1 000 bars dans des autoclaves à « joints froids » du type décrit par Roy (2). La durée des essais est de 3 à 10 jours.

Les produits obtenus sont identifiés par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre, et par examen au microscope polarisant.

Les résultats des expériences sont consignés dans la figure. Les produits apparaissant à côté de l'amphibole, s'il y a lieu, sont la montmorillonite (m), le talc (t), l'albite (ab), l'enstatite (e) et la forstérite (fo).

Les amphiboles obtenues se présentent soit sous forme prismatique si le produit de départ est riche en aluminium, soit sous forme de longues fibres s'il en contient peu. L'extinction est droite ou oblique, avec un petit angle d'extinction ne dépassant pas 15°, et toujours de signe d'allongement positif. On a distingué dans la figure par un trait vertical les amphiboles monocliniques, à extinction oblique, des amphiboles orthorhombiques, pour lesquelles l'extinction est droite.



On voit que les amphiboles cristallisent seules dans un domaine de compositions (partie hachurée de la figure) situé autour de deux lignes joignant l'anthophyllite à la « richtérite-NaMg » d'une part et la « richtérite-NaMg » à l'eckermanite d'autre part. Si l'on se réfère à la formule structurale des amphiboles $A_{0-1}X_2Y_5(Al, Si)_8O_{22}(OH)_2$ on constate que les amphiboles non ferreuses, qu'il est difficile de reproduire au laboratoire, sont celles pour lesquelles le site A est vacant : anthophyllite ([3]), cummingtonite ([4]), gédrite ([4]), glaucophane ([5]), trémolite ([4]). Au contraire, si le site est occupé, la synthèse est facile : richtérite ([6]), pargasite ([4]).

Les résultats de cette étude confirment bien cette remarque : les amphiboles ne cristallisent seules dans le système étudié que si le site A est au moins partiellement occupé ($a \geq 0,4$), par le sodium.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

([1]) M. Koizumi et R. Roy, *Amer. Mineral.*, 44, 1959, p. 788-805.
([2]) R. Roy, D. M. Roy et E. F. Osborn, *J. Amer. Cer. Soc.*, 33, 1950, p. 152.
([3]) N. L. Bowen et O. F. Tuttle, *Amer. J. Sc.*, 29, 1949, p. 151-217.
([4]) F. R. Boyd, *Researches in geochemistry*, J. Wiley Co, New York, 1959, p. 377-396.
([5]) W. G. Ernst, *Amer. J. Sc.*, 259, 1961, p. 735-765.
([6]) M. Christophe Michel-Lévy, *Bull. Soc. franç. Miner. Crist.*, 80, 1957, p. 297-302.

(*Laboratoire de Minéralogie, Faculté des Sciences de Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Stratigraphie et tectonique antécénomaniennes dans la région de Fourtou (Aude, Corbières méridionales).* Note (*) de M. **Dominique Comte**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une nouvelle série jurassique et infracrétacée est décrite dans le massif étudié où, en confirmation des indications de M. Ch. Jacob sur la deuxième édition de la feuille de Quillan, une tectonique tertiaire faible contraste avec une importante tectonique antécénomanienne.

La présente Note apporte les résultats de l'étude du petit massif montagneux situé entre Fourtou et Corbières (Serre de Bouchard et alentours), dans les Corbières méridionales ([1]). L'originalité de ce massif consiste en la présence, sous le Néocrétacé ([2]) transgressif (revêtement ici autochtone du versant sud du Mouthoumet en termes de tectonique tertiaire), de paquets de calcaires massifs figurés en Urgo-Aptien sur la deuxième édition de la feuille de Quillan ([3]), conformément à la stratigraphie alors admise. Or, on sait depuis quelques années qu'il s'agit, dans les Pyrénées orientales d'une série compréhensive, allant du Dogger à l'Aptien ([4]).

Cependant, M. de Graciansky a montré récemment ([5]) que les calcaires formant le chapeau de la montagne de Tauch sont exclusivement aptiens et reposent, avec le Cénomanien associé, en situation anormale sur les terrains sous-jacents.

Il importait donc de déterminer, dans le massif de Fourtou, à première vue homologue du Tauch, quelle est la série stratigraphique antécénomanienne, et quelles sont les parts respectives des mouvements antécénomaniens et pyrénéens dans la tectonique locale.

Stratigraphie. — Le Cénomanien basal, conglomératique ou à bois fossiles selon les points, repose sur une très belle surface d'aplanissement arasant indifféremment les terrains antérieurs; cette surface est soulignée par des petites poches de bauxite conservées sur les calcaires d'âge divers. Ces derniers comprennent ([6]), de haut en bas, en concordance absolue et continuité probable, sur 900 m environ d'épaisseur visible :

L'*Aptien* (170 m visibles); il comprend au centre une passée de marnes à Orbitolines (du type *O. conoïdea-discoïdea* Gras) admettant des bancs de calcaires marneux à faune silicifiée en cours d'étude; le *Barrémien* (200 m) à Rudistes avec, vers le sommet, des assises à *Orbitolinopsis* cf. *cuvilleri* Moullade, et vers la base, des assises à *Orbitolinopsis* cf. *flandrini* Moullade qui encadrent une couche (10 m) de calcaires marneux à Huîtres formant une vire; puis 70 à 100 m de calcaires blancs compacts un peu dolomitisés, avec *Clypeina jurassica* Favre vers la base, qui correspondent peut-être à un *Néocomien* ou sont déjà en grande partie jurassiques, surmontent un *Jurassique supérieur* (environ 300 m) comprenant dans la partie supérieure des calcaires sublithographiques à Calpionelles (*C. elliptica* Cadisch et *C. alpina* Lorenz), et à la partie inférieure une série à alternance de calcaires blancs et dolomies; des dolomies saccharoïdes grises massives (130 m) pouvant, à leur base, descendre dans le Dogger.

La coupe est interrompue par faille supprimant le Lias marneux qui n'affleure pas ici; le Charmouthien vient en contact tectonique direct avec les dolomies; il est également séparé par faille du reste du Lias calcaire ([7]) où l'on peut reconnaître : un Sinémurien *sensu lato* oolithique, à Pentacrines et Lamellibranches, l'Hettangien avec (de haut en bas) des dolomies claires marneuses, des dolomies gris bleu compactes à grain fin, des calcaires blancs; un Rhétien dolomitique.

Enfin, un beau Trias complet sera décrit ultérieurement; il repose sur le Carbonifère, qui affleure en petites boutonnières, et paraît à peine dérangé, sauf au niveau du Keuper.

Tectonique. — *a. Absence de toute tectonique tangentielle pyrénéenne notable.* — La déformation de la surface de base du Cénomanien, toujours adhérent à son substratum (sauf très petits décollements internes locaux), montre que la déformation pyrénéenne correspond à un anticlinal surbaissé, dissymétrique, à flanc nord redressé ou faiblement renversé [anticlinal de l'Eau Salée ([8])], s'atténuant vers l'Est.

b. Au contraire, la *tectonique antécénomanienne* se révèle d'emblée importante : elle peut être aisément restituée en retirant par la pensée la couverture néocrétacée et ramenant à l'horizontale la surface de transgression antécénomanienne si aisément observée.

1° Au premier abord, on pourrait penser à une structure autochtone avec un puissant jeu de failles verticales en touches de piano : les masses calcaires jurassiques et infracrétacées de la Serre de Bouchard et des alentours correspondraient à un graben complexe aux bords indentés, sinon déchiquetés, effondré de près de 1 000 m entre des horsts triasiques.

2° Cependant, les contours entre les masses calcaires et les régions triasiques pourraient un peu mieux s'interpréter en admettent d'importantes extrusions de Keuper principalement orientées selon les accidents verticaux dus à une tectonique cassante concomitante, et conduisant à une dilacération des zones calcaires, ainsi écartées et soulevées par l'extrusion.

3° Or l'observation détaillée des faits paraît infirmer ces hypothèses. En réalité les paquets de dolomies et calcaires ne sont ni effondrés au milieu du Trias, ni ceinturés d'extrusions, mais reposent sur le Trias, selon une surface de discordance basale (« rabotage basal »), plane ou faiblement inclinée, issue de failles subhorizontales cisaillant un bâti préexistant. En effet, le contour festonné ou indenté des massifs calcarodolomitiques au contact du Trias ne correspond jamais à des failles verticales; vu la géométrie du contour, celles-ci se prolongeraient en ce cas nécessairement dans le Trias : or celui-ci garde une disposition tranquillement monoclinale tout autour des « caps » et « îlots » de Jurassique et Infracrétacé. On peut observer en plusieurs points les couches de ce Jurassique-Infracrétacé brusquement interrompues par une surface subhorizontale de contact basal avec le Keuper.

Tout ceci conduit à admettre l'existence d'une *importante tectonique tangentielle antécénomanienne* qui ne paraît pas avoir été encore signalée dans les Corbières; le porte-à-faux des masses cisaillées pourrait dépasser 2 km au minimum. Il serait surprenant que les phénomènes observés soient singuliers et purement localisés; et il est possible que des décollements antécénomaniens s'observent également à l'Est, vers Massac, et ailleurs dans les Corbières, parfois repris par des déplacements tangentiels d'âge fini crétacé ou tertiaire.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) Étude effectuée depuis 1961 sous la direction de M. F. Ellenberger.

(2) *Voir* P. SENESSE, *Contribution à l'étude du Crétacé supérieur des Corbières méridionales*, Toulouse, 1937.

(3) CH. JACOB, M. CASTÉRAS, L. BARRABÉ et M. DALLONI, *Carte géologique détaillée au* 1/80 000e, Quillan, 2e éd.

(4) M. CASTÉRAS, J. CUVILLIER, M. ARNOULD, P. F. BUROLLET, B. CLAVIER et PH. DUFAURE, *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, 92, 1959, p. 297-347.

(5) P. C. DE GRACIANSKY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1353.

(6) M. le Professeur J. Cuvillier a étudié nos matériaux; M. A. Poignant, Mlle Foury et M. J. Sarfati nous ont également donné quelques utiles indications.

(7) Lequel est tout à fait homologue de celui de Boutenac (Aude) ou de Saint-Chinian (Hérault); *voir* M. CL. LEBOUCHÉ, *Étude du Lias calcaire* (*Rhétien-Pliensbachien*) *du chaînon de Saint-Chinian* (*Hérault*); *Diplôme d'Études supérieures* (inédit), Paris, 1962.

(8) J.-P. DESTOMBES, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (5), 16, 1946, p. 371-384.

GÉOLOGIE. — *Preuves paléontologiques de l'existence du Calabrien dans le Sahel d'Alger.* Note (*) de M. **Roger Anglada**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'analyse des faunes malacologiques du versant sud du Sahel d'Alger et l'étude des Foraminifères du gisement de Bir-Touta rendent manifeste dans cette région un refroidissement de la faune marine à la fin du Tertiaire. En accord avec les décisions du Congrès de Londres et par comparaison avec les régions types d'Italie, nous considérons que ce refroidissement marque la base du Calabrien.

Historique. — Des faunes dites « pliocènes » avec *Cyprina islandica* ont été signalés autrefois par Delage [1] et de Lamothe et Dautzenberg [2] sur le versant sud du Sahel d'Alger. Leur signification stratigraphique était jusqu'à ce jour méconnue. Par contre, en Oranie, R. Laffitte [3] et Y. Gourinard [4] ont depuis 1948 reconnu la présence du Calabrien pour des raisons d'abord stratigraphiques, puis paléontologiques (indices de refroidissement basés sur l'étude des Coccolithes).

Étude du Sahel d'Alger. — Nous nous proposons d'abord de préciser la position et la signification des faunes de Mollusques, puis de signaler la présence, dans des dépôts néritiques, d'espèces de Foraminifères de mers froides ou profondes.

Malacologie. — La faune à Cyprines se rencontre, au-dessus des marnes bleues plaisanciennes, dans une assise d'épaisseur variable formée de marnes grisâtres avec intercalations de lits sableux souvent glauconieux à la base. L'analyse de cette faune met en évidence un refroidissement au sein de la série. On constate, en effet, pour les gisements de Haouch Krodja Berry, El-Achour, Maison Blanche et Bir-Touta (les autres gisements cités par de Lamothe appartenant à des termes stratigraphiquement inférieurs de la série) les caractères faunistiques suivants :

1° Absence générale d'espèces inconnues dans les gisements calabriens et post-calabriens d'Italie; la faune a déjà perdu son cachet pliocène;

2° Présence d'hôtes de mer froide : *Cyprina islandica* universellement connue, *Tapes rhomboïdes* et *Dosinia lupinus*, reconnues également par Gignoux, mais à un degré moindre;

3° Présence d'espèces vivant actuellement à des profondeurs supérieures à celles attribuables aux couches qui les contiennent. Cette catégorie est largement représentée avec : *Limopsis anomala*, *Isocardia cor*, *Venus ovata*, *V. multilamella*, *Nucula sulcata*, *Pleuronectia cristata*, *Yoldia nitida* et *Y. longa*;

4° 250 espèces ubiquistes se retrouvant au Pliocène et au Quaternaire. Certaines ont un caractère quaternaire plus accusé, par exemple : *Nassa serraticosta*, *N. semistriata*, *Mitra fusiformis*, *M. plicatula*, *Nucula placentina*, *N. sulcata*, *Trophon squamulatus*, *Capulus hungaricus*, *Fusus rostratus*, *Venus ovata*, *Calyptræa sinensis*, *C. sinensis muricata*, *Leda pella*.

D'autres ont des affinités pliocènes, mais toutes sont connues dans des gisements calabriens.

Micropaléontologie. — Elle nous permet de souligner les traces de ce refroidissement. L'échantillon étudié provient du gisement à *Cyprina islandica* de Bir-Touta. La coupe de ce gisement est la suivante :

A la base, 10 m de marnes bleues;

Au-dessus, 30 m de marnes sableuses grisâtres, pendant faiblement vers le Sud. La zone la plus fossilifère se trouve non pas, comme on l'a souvent cru, dans les niveaux glauconieux de la base de cette formation, mais dans le tiers supérieur de la série;

Au sommet, un chapeau de calcaire gréseux avec des intercalations marneuses fossilifères qui n'ont plus été étudiées depuis Delage. L'érosion a ici fait disparaître les poudingues à *Ostrea lamellosa* qui se rencontrent plus à l'Ouest et marquent dans ces niveaux une nette tendance à l'émersion.

Liste des principales espèces de Foraminifères rencontrées dans les niveaux fossilifères des marnes sableuses : *Clavulina humilis*, *Bigenerina nodosaria*, *Lagenodosaria scalaris*, *Lagena sp.*, *Glandulina lævigata*, *Globulina gibba*, *Elphidium advenum*, *E. decipiens*, *Nonion pompiloïdes*, *N. boueanum*, *Astrononion stelligerum*, *Nonionella turgida*, *Bulimina elegans*, *B. fusiformis*, *Angulogenerina angulosa*, *Bolivina aenariensis*, *B. catanensis*, *Discorbis globularis*, *D. orbicularis*, *Rotalia beccarii*, *Cancris auriculus*, *Cassidulina lævigata*, var. *carinata*, *Sphæroidina bulloïdes*, *Globigerina bulloïdes*, *Globigerinoïdes trilobus*, *Planorbulina mediterranensis*, *Cibicides lobatulus*, *C. boueanus*, *C. pseudoungerianus*.

Analyse de la microfaune. — Les formes planctoniques constituent environ 30 % du total. *Orbulina universa*, espèce chaude si fréquente à la base de la formation, a disparu; la taille moyenne des individus a considérablement diminué depuis le Pliocène; on note un pourcentage élevé de formes naines à loges nombreuses. La réduction de taille et le grand nombre de loges (il ne peut donc s'agir de formes jeunes) sont interprétés comme un indice de refroidissement : il ne peut s'agir ici d'une raréfaction de la nourriture identique à ce qui se produit dans les zones lagunaires du sommet du Miocène.

Le benthos est caractérisé par les faits suivants :

Absence totale de formes franchement pliocènes, par exemple : *Textularia soldanii*, *Anomalina ornata* et même *Siphonina planoconvexa* si fréquente dans les niveaux glauconieux de la base de la formation; disparition également des Miliolidés et des Lagénidés dont certaines formes, au contraire, étaient atteintes de gigantisme au Pliocène.

Appauvrissement considérable du benthos : 30 espèces (nous en avons recensé 160 avec l'aide de H. Tintant dans les niveaux glauconieux).

Présence d'une association faunique littorale de mer tempérée chaude. Présence, en proportion beaucoup trop élevée pour que le phénomène soit fortuit, de nombreuses formes considérées comme arctiques ou de mer très

profonde, par exemple : *Nonionella turgida*, *Glandulina lævigata*, *Globulina gibba*, *Bulimina inflata* et surtout *Cassidulina lævigata* var. *carinata* qui forme 10 % du benthos.

Nous avons également retrouvé dans ce niveau les espèces froides de Coccolithes déjà signalées par Y. Gourinard. Leur étude étant relativement spéciale, nous les décrirons dans un travail ultérieur.

Conclusion. — Si nous comparons ces niveaux élevés du Sahel d'Alger avec certains gisements calabriens d'Italie, nous constatons une similitude remarquable entre ce que nous avons observé à Bir-Touta et, par exemple :

— Le gisement de Vallebiaia étudié par Gianini où nous retrouvons toutes nos espèces et dont la série est très proche de la nôtre;

— La zone B de la série d'Ancône étudiée par Selli et caractérisée par un net appauvrissement de la microfaune par rapport au niveau inférieur;

— Les gisements de la région de Livorno étudiés par Longinelli où toutes les espèces de Mollusques recueillies par Tavani se retrouvent, sans exception, dans le Sahel d'Alger.

Le gisement de Bir-Touta nous montre des traces indubitables d'un refroidissement se traduisant dans la microfaune et la macrofaune. Il doit, par définition, être considéré comme Calabrien.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) *Géologie du Sahel d'Alger* (Thèse), G. Firmin, Montpellier, 1888.

(2) *Bull. Soc. Géol. France*, 4e série, 7, 1907, p. 481-505.

(3) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 217.

(4) *Serv. Carte Géol.*, Algérie, no 6, 1958, p. 1-200.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Marseille.*)

STRATIGRAPHIE. — *Ammonites du Cénomanien supérieur et du Turonien dans la province de Santander (Espagne).* Note de M. **Pierre Feuillée**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La stratigraphie des formations crétacées de l'Ouest et du Nord de la province de Santander a été détaillée avec précision par L. Mengaud (1920) [1]. Le travail postérieur de Karrenberg (1934) [2], en a confirmé les principales données. Au-dessus de l'Urgonien, dont l'étude approfondie a été réalisée par P. Rat (1959) [3], on peut maintenant distinguer l'Albien supérieur, le Cénomanien inférieur (marnes et calcaire gréseux à *Orbitolina aperta* Erman, de la plage du Sardinero à Santander), le Cénomanien moyen (calcaire à Polypiers et *Ichtyosarcolites* d'Altamira). L'ensemble atteint plus de 100 m. Vient ensuite une série très mince de grès glauconieux calcaires (quelques mètres). Ces grès passent à des marnes gréseuses à Echinides, dans lesquelles les divers niveaux du Sénonien ont été reconnus (100 m environ). C'est à la connaissance de ces grès glauconieux qu'il est apparu intéressant d'apporter une contribution.

L. Mengaud y avait recueilli, en quelques points (Santander, Suances), des Ammonites au Cénomanien supérieur, *Calycoceras naviculare* Mantell, *Acanthoceras thotomagense* Defrance, *Acanthoceras newboldi* Kossmat. Il n'avait, par contre, reconnu le Turonien inférieur qu'en un seul endroit (Est de la Rabia) : *Mammites revelieri* Court., *Puzozia gaudemarisii* Roman et Mazeran. Les recherches de Karrenberg, pourtant fondées sur l'étude des Céphalopodes, n'apportèrent aucun nouvel élément. Jusqu'à présent aucun gisement n'avait révélé la succession de deux faunes; la part revenant à chaque étage n'était pas déterminée et le Turonien pouvait n'être considéré que comme un dépôt localisé.

Les Ammonites que nous avons recueillies, et qui ont été déterminées par M. Collignon, permettent d'apporter quelques précisions nouvelles; nous avons pu :

1° Récolter de nouvelles Ammonites cénomaniennes, observer leur position constante à l'extrême base des grès glauconieux;

2° Retrouver un second gisement turonien, plus riche que celui de Mengaud, et caractérisant mieux l'existence du Turonien inférieur.

La région de Santander, très couverte, n'offre que de très rares conditions de bonne observation de ces grès glauconieux; désormais impossibles à étudier sur la plage du Sardinero, ils n'affleurent que dans les falaises de la côte, au sommet des calcaires ocres à Orbitolines (coupes de Suances à Tagle, de Comillas à la Rabia), et aussi dans les vallées du Rio Nansa et du Rio Deva.

a. Tous les points fossilifères contiennent des Ammonites du Cénomanien supérieur. Avec nos récoltes, nous citerons certains échantillons de la collection L. Mengaud conservés à la Sorbonne, dont M. Collignon a vérifiée les déterminations. Ont été observés :

— à Suances (au « Pas du Chat », sur la côte, au droit du village de Tagle) :

Acanthoceras quadratum Crick,

Acanthoceras newboldi Kossm.,

Calycoceras aff. *boulei* Collignon (*Acanthoceras naviculare* de la collection L. M.),

Calycoceras couloni d'Orb. (L. M.);

— au Nord-Ouest de Comillas, près de l'embouchure de la Ria de la Rabia, à la Peña de la Barra, non loin du point où était trouvée la première faune turonienne :

Calycoceras aff. *paucinodatum* Crick,

Acanthoceras newboldi Koss. var. *spinosa* (L. M.);

— à l'Est de Bielba, près de la vallée du Rio Nansa :

Calycoceras sp. aff. *naviculare* Mant.

Il est à remarquer que ces Ammonites ont toutes été récoltés à l'extrême base des grès glauconieux, dans le premier mètre inférieur de cette formation.

b. C'est à Bielba, près de la route de Labarces, aux environs du kilomètre 16, qu'un second gisement de Turonien inférieur a été découvert. A 1,50 m de la base, constituée par des calcaires ocres a Orbitolines à empreintes de Rudistes et de Nautiles, nous avons recueilli, très peu au-dessus de *Calycoceras* aff. *naviculare* :

Pseudoaspidoceras salmuriense Court. (six exemplaires, dont trois très bien conservés),

Lewesiceras peramplum Mant.,

Neoptychites (vraisemblablement *Neoptychites cephalotus* Court.),

Bostrychoceras (un fragment),

Mammites conciliatus Stol.,

Mammites revelieri Court. emend Karrenberg. var *globosa* Karr.,

et des fragments indéterminables de *Mammites.*

Une étude plus complète de ce riche gisement se révèlera certainement fort intéressante.

Ainsi, la faune de la Rabia n'est plus la seule preuve du Turonien; de plus, la succession des faunes du Cénomanien et du Turonien a pu être observée en deux points, Bielba et la Rabia. Attribuer dans tous les cas la base des grès au Cénomanien supérieur et les mètres suivants au Turonien inférieur est tentant, mais peut-être hâtif, étant donné le nombre limité des gisements fossilifères découverts, ceci dû principalement à la rareté et à la difficulté d'accès des affleurements (falaises de Tagle).

L'état médiocre de conservation de quelques-unes des Ammonites témoigne d'un remaniement possible; le mélange des faunes n'ayant jamais été observé, ce remaniement n'interdit pas l'établissement d'une stratigraphie valable; mais il doit, par contre, expliquer, vraisemblablement, l'épaisseur réduite à quelques mètres des niveaux attribuables à chaque étage. La limite supérieure des grès glauconieux de la Rabia et de Bielba est, d'autre part, difficile à préciser, car ces grès sont recouverts par des marnes gréseuses bleuâtres légèrement noduleuses, sans fossiles, sinon des Lamellibranches indéterminables. Ces marnes passent rapidement (20 à 30 m ?) aux marnes à Echinides du Sénonien. Aucun Céphalopode ne permet d'affirmer la présence du Turonien supérieur, qui doit manquer.

La découverte de ces faunes et de leurs conditions de gisements entraîne, donc, une connaissance meilleure des grès glauconieux, mais elle pose de nombreux problèmes, difficiles à résoudre, quant à l'importance stratigraphique et paléographique de ce faciès.

(1) L. MENGAUD, *Thèse*, 1920.

(2) M. KARRENBERG, *Abhandl-Gesellsch-der Wissenschaft zu Göttingen*, 3, n° 11, 1934 et *Palaeontographica*, 82, Abh A, 1935, p. 125-161.

(3) P. RAT, *Publ. Univ. Dijon*, 18, 1959.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.*)

PÉDOLOGIE. — *Remarques sur un type de sol encore peu étudié : le « Ranker cryptopodzolique » de l'étage subalpin des massifs hercyniens français.* Note de M. **Roland Carbiener**, présentée par M. Raoul Combes.

Les sols des étages subalpins des massifs anciens français ont des caractères originaux qui restaient à préciser. Ils présentent une dynamique podzolisante, mais celle-ci reste morphologiquement inapparente. La présence d'horizons terreux a fait rapporter à tort certains profils à des sols bruns.

Dans les hautes Vosges et en Auvergne, les landes subalpines (primaires) et pseudoalpines (secondaires, issues des hêtraies subalpines) à Vaccinies sur granite, trachyte et andésite que nous avons étudiées recouvrent des sols de profil AC apparentés aux sols silicatés humiques alpins de Jenny-Pallmann. Épais de 60-80 cm ou plus, ils ont été décrits comme tels sur la base de leur morphologie par Braun-Blanquet de l'Aigoual et du mont Lozère, par Lemée des monts Dore et du Mézenc, par Quézel et Rioux du Cantal et, d'après des analyses, par l'auteur, des Vosges ([1]) et de la chaîne des Puys ([8]).

Nous appuyant sur la nomenclature proposée par Kubiena, dans laquelle le terme de sol humique silicaté est remplacé par celui de Ranker, nous nommions ces sols Ranker à Moder. Nous les considérions comme climatiques (landes primaires) ou paraclimatiques (landes pseudoalpines), leur évolution génétique s'adaptant dans ce dernier cas aux conditions mésoclimatiques nouvelles résultant de la déforestation ([2]).

Cette classification soulève cependant des difficultés. D'une part, le terme de Ranker a l'inconvénient de couvrir aussi de nombreux sols jeunes intrazonaux à profils très minces. D'autre part, le type du Ranker à Moder décrit par Jenny, Pallmann et Kubiena se trouve à l'étage alpin des Alpes centrales au-dessus de 2 200 m, au climat continental fort différent de celui, océanique, de nos massifs hercyniens. Aussi Duchaufour ([3]) propose-til de distinguer le Ranker pseudoalpin du Ranker alpin. Par ailleurs, Franz ([5]), décrivant de nouveaux types climatiques de Ranker, oppose le Ranker alpin à un Ranker océanique étudié par lui au niveau des landes à Éricacées de la Serra da Estrela granitique portugaise vers 1600 m.

De plus, l'énorme pluviosité caractérisant l'étage subalpin des massifs océaniques, les substrats pauvres et filtrants en particulier dans le cas des arènes granitiques, la végétation de lande à Éricacées, laissent prévoir le développement de profils podzoliques. Parmi les facteurs généralement reconnus podzolisants s'y ajoutent des moyennes thermiques devenant particulièrement basses lorsqu'on monte en latitude (3 à 4° dans les hautes Vosges, étés très frais). Or il n'en est rien. C'est ce problème qui a été évoqué par Erhart dès 1937 ([4]). En haute Forêt Noire de même devant l'absence de toute trace de podzolisation, les auteurs allemands [([6]), ([7])]

sont amenés à classer ces sols parmi les sols bruns, ce qui soulève des discussions relevées par les auteurs eux-mêmes.

En fait, ces sols ont des caractères originaux. Le tableau suivant réunit les données écologiques et analytiques de quatre profils provenant des hautes Vosges et d'Auvergne :

			Granulométrie (%).				Mat.				Ions échang. à pH 7 (méquiv. %).					
Nos	cm.	pH.	A.	L.	SF.	SG.	org. (%).	C (%).	N (%).	C/N	Ca^{++}.	Mg^{++}.	S.	T.	V (%).	Fer libre.
1...	1-10	4,8	–	–	–	–	30	18,4	1,23	14,9	2,1	2,1	4,65	40,6	11,3	–
	15-25	4,8	10	6	17	48	16	10,8	0,58	15,8	1,5	1,2	3,1	24,6	12,6	3,3
	35-45	5,2	9	11	18	53	8	6	0,37	16,3	1,0	0,9	2,3	17,8	12,9	3,3
	55-65	5,6	8	9	24	52	5,7	2,5	0,15	16,7	1,1	1,2	2,5	12,2	20,5	2,1
2...	1-15	4,6	–		–		45	25,5	1,50	17,0	2,6	0,8	3,7	68	5,4	–
	15-40	4,6	–	–	–		36	19,6	1,14	17,2	0,6	1,5	2,7	60	4,5	
3...	2-10	5,0	–	–	–	–	41	23,3	1,51	15,4	1,5	1,2	2,9	55	5,2	–
	12-25	4,5	–	–	–	–	31	19,4	1,50	13,0	0,8	1,0	2,1	56	3,7	3,0
	25-35	4,8	12	14	16	19	25	17,3	1,16	14,9	0,7	1,1	2,0	39,5	5,0	3,85
	40-50	5,2	4	24	20	32	14	6,4	0,50	12,8	0,9	0,6	1,5	27,3	5,5	3,45
4...	1- 5	4,3	–	–	–	–	59	32,1	1,86	17,2	4,3	3,7	10,0	58	17,2	–
	5-15	4,6	–	–	–	–	33	18,8	1,28	14,6	0,6	1,3	2,5	52,5	4,7	2,8
	25-35	4,9	10	33	18	11	22	11,9	0,82	14,5	0,5	0,7	1,2	38,5	3,1	4,0
	50-65	4,9	3	12	36	27	16	7,1	0,57	12,5	0,3	0,7	1,1	27	4,0	3,0

A, argile; L, limon, SF, sable fin; SG, sable grossier; S, somme des cations échangeables; T, capacité d'échange cationique; V = S/T.

1. *Hautes Vosges*, Hohneck. — Alt. : 1290 m; pente : 10°; exp. : Sud-Sud-Ouest; granite; précip. : 1800 mm; temp. moy. ann. : 4°; janvier, — 3°,5; juillet, 12°.

2. *Hautes Vosges*, Grand Ballon. — Alt. : 1400 m; pente : 5°; exp. : Est; grauwacke; précip. : 2 000 mm; temp. moy. ann. : 3°,4; janvier, — 4°; juillet, 11°.

3. *Puy de Dôme*. — Alt. : 1380 m; pente : 30°; exp. : Nord-Nord-Est; cinérite trachytique; précip. : 1500 mm; temp. moy. ann. : 5°; janvier, — 2°; juillet, 12°,7.

4. *Monts Dore*, Puy Pallaret. — Alt. : 1640 m; pente : 5°; exp. : Est; trachy-andésite; précip. : 1800 mm environ; temp. moy. ann. : 3° environ.

L'étude des profils nous permet de relever des caractères hybrides de sol podzolique, de sol brun, et de Ranker *sensu stricto* :

— La forte acidité, la désaturation en bases atteignant des valeurs extrêmes (V = 5 %), le blanchiment des minéraux au niveau de la couche humifère (20-30 premiers centimètres) révèlent la dynamique podzolique. Mais il n'y a aucune individualisation d'horizons d'éluviation ou d'accumulation d'oxyde de fer (ou, du moins, ceux-ci restent morphologiquement inapparents, masqués par l'humus : sols 3, 4) et l'humus, quoique très acide, est un Moder bien humifié (C/N), rarement un Mor. Le sol a donc un caractère cryptopodzolique déjà noté par Franz pour la Serra da Estrela.

— Entre 30 et 60 cm de profondeur se rencontrent des horizons terreux, encore riches en matière organique, caractérisés par l'abondance de l'oxyde de fer. Mais la formation d'argile reste très faible. L'importance de cet horizon terreux dans certains profils rapproche ceux-ci des sols bruns.

L'intervention humaine permet d'ailleurs leur transformation en ce dernier type.

— Enfin l'absence d'individualisation d'horizons pédologiques, et surtout les très fortes concentrations humiques font de ces sols des Ranker.

Il sont en équilibre avec les conditions climatiques particulières des étages supérieurs des montagnes océaniques. Leur caractère cryptopodzolique et les propriétés de l'humus les rendent voisins des Ranker de Toundra de Kubiena et du sol cryptopodzolique de Neustrujeff décrit de la limite entre la zone subarctique (forestière) et arctique (toundra) nord-européenne. Cette zone climatique présentant des analogies avec la limite supérieure de l'étage subalpin ouest-européen, nous proposons pour nos sols le nom de *Ranker cryptopodzolique*. Ce terme génétique est peut-être préférable au qualificatif pseudoalpin trop limitatif. En effet, ce type de sol n'est pas exclusif des landes secondaires, mais propre aussi à tout l'étage subalpin supérieur (landes primaires).

(1) R. CARBIENER, *Bull. Ass. Fr. Ét. Sols*, 1957, p. 1000-1010.
(2) R. CARBIENER, *Ibid.*, 1962, p. 18-33.
(3) PH. DUCHAUFOUR, *Rev. Forest. Fr.*, 8, 1961, p. 244-250.
(4) H. ERHART, *Rev. Sc. Nat. Auvergne*, 3, 1937, p. 1-4.
(5) H. FRANZ, 6e *Congr. Int. Sc. Sol*, Paris, E, 5, 1956, p. 135-142.
(6) R. GANSSEN, *Bodengeographie*, K. F. Koehler, Stuttgart, 1957, 212 pages.
(7) W. KRAUSE, in *Die Stoffproduktion der Pflanzendecke*, Fischer, Stuttgart, 1962, p. 67-83.
(8) G. LEMÉE et R. CARBIENER, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 103, 82e Session extraordinaire, 1956, p. 7-29.

(*Laboratoire de Botanique,
Faculté de Pharmacie, Strasbourg.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Rôle de la subsidence dans la formation des récifs-barrière, sur la côte sud-ouest de Madagascar (région de Tuléar).* Note (*) de M. **Michel Pichon**, présentée par M. Louis Fage.

Un phénomène de subsidence localisé, en rapport avec l'existence de la faille de Tuléar, amène un accroissement plus rapide du récif corallien en direction du large et éloigne l'édifice récifal du rivage; ainsi se réalise localement un aspect de récif-barrière.

Les récifs de la région de Tuléar (Madagascar), notamment ceux compris entre le fleuve Onilahy et la baie de Ranobé, ont été étudiés au cours d'un séjour effectué à la Station Marine de Tuléar, de septembre 1961 à janvier 1962.

Le front des diverses formations récifales se trouve à une distance très variable du littoral : 200 m au Nord du fleuve Fiherenana, 8 000 m pour certains secteurs du Grand Récif de Tuléar. Il existe, de façon corrélative, de grandes variations concernant la largeur du chenal arrière du récif.

Malgré ces différences importantes, la structure topographique, la morphologie, et le peuplement (animal ou végétal) ne permettent pas de distinguer dans ces formations plusieurs types récifaux. Tous les édifices coralliens de la région doivent être considérés comme faisant partie d'un ensemble unique. Au sein de cet ensemble, ont pu se produire des modifications dans la morphologie, ayant un caractère local. L'une des plus importantes de ces modifications par rapport au cas normal, est constituée par l'éloignement du littoral affecté par la barrière récifale, éloignement particulièrement remarquable pour la rade de Tuléar et la baie de Ranobé.

J'ai déjà fait appel à la notion de subsidence pour expliquer la structure particulière de la pente interne du Grand Récif de Tuléar (1). La même cause intervient pour expliquer la distance importante séparant le rivage de certains édifices coralliens (tout particulièrement ceux de la rade de Tuléar, et ceux de la baie de Ranobé).

En effet, la présence de la grande faille à regard occidental de Tuléar (laquelle admet un rejet de l'ordre de 1200 m depuis le Crétacé supérieur) et les données récentes de la Géophysique (zone d'anomalie négative de la pesanteur de l'ordre de — 100 mgals) permettent de penser qu'on est en présence d'une flexure importante, entraînant des déformations du précontinent. Des phénomènes de subsidence, très localisés, pourraient ainsi être responsables de la grande largeur, en certains endroits, du chenal séparant le récif du littoral. La zone actuellement recouverte par le chenal, aurait, en effet, été occupée primitivement par un récif dont on retrouve des traces (par exemple dans la rade de Tuléar), sous forme de pâtés ou d'amas coralliens (lesquels ne sauraient être confondus avec des pinacles). En raison du jeu de la faille de Tuléar, la zone occupée par

ce récif se serait affaissée; pour compenser cet affaissement, l'accroissement du récif en direction du large, aurait été plus rapide que dans les zones qui n'ont pas été affectées par de tels mouvements, et la barrière corallienne se serait trouvée ainsi éloignée du rivage.

Il est important de remarquer que ces phénomènes de tectonique peuvent avoir un caractère local (la région côtière située au Sud de l'estuaire du fleuve Onilahy, et la région comprise entre le fleuve Fiherenana et la baie de Ranobé paraissent très peu affectées par de tels mouvements). La subsidence du socle précontinental, à laquelle j'attribue un rôle capital dans la formation de structures telles que celle du Grand Récif de Tuléar, paraît encore jouer à l'époque actuelle. L'accroissement rapide en direction du large, observé sur le Grand Récif de Tuléar, et le fait que les récifs les moins actifs sont ceux dont le front est le moins éloigné du rivage, constituent des arguments favorables à cette hypothèse.

Le mot de « subsidence », avec le sens dans lequel je l'ai employé précédemment, n'implique pas un abaissement généralisé du substrat, mais doit plutôt se comprendre comme une déformation, un gauchissement qui engendre l'affaissement de certaines zones seulement, responsable en ces endroits de la position particulièrement éloignée du rivage que montre le récif.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) *Rec. Trav. St. Mar. Endoume*, Suppl. n° 2, 1963 (sous presse).

(*Station marine d'Endoume, rue de la Batterie-des-Lions, Marseille.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Amplitude de la variation diurne de l'épaisseur d'eau condensable de l'atmosphère.* Note (*) de M. **Mohsen Alavi-Nejad**, présentée par M. Jean Coulomb.

Grâce à l'instrument réalisé, nous avons pu, pour la première fois, faire des mesures au cours d'un cycle de 24 h. Le minimum de l'épaisseur d'eau condensable se présente juste avant le lever du Soleil.

Pour connaître la quantité de vapeur d'eau présente dans la totalité de l'atmosphère, ainsi que ses variations, nous mesurons l'épaisseur d'eau condensable.

Fowle [1], Lejay [2], A. et E. Vassy [3] ont mesuré les variations de l'épaisseur d'eau condensable, mais seulement au cours de la journée. Bannon et Steele [4] ont également calculé cette épaisseur par intégration verticale au moyen des radiosondages. Les résultats présentés ici ont été obtenus au moyen d'un appareil basé sur les propriétés absorbantes de la vapeur d'eau dans le proche infrarouge et permettant d'effectuer les mesures en utilisant le Soleil ou la Lune comme source d'énergie; il a été décrit dans une Note précédente [5].

Il est donc possible d'étudier au cours d'un cycle de 24 h les variations de la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère ainsi que les phénomènes de condensation nocturne. L'appareil a été étalonné à l'aide des résultats obtenus par les radiosondages : en intégrant à partir du niveau du sol, en direction du zénith, dans une colonne d'air de 1 cm^2 de section droite, on obtient $W = \int_0^h \rho_e \, dh$, où W est l'épaisseur d'eau condensable en centimètres et ρ_e l'humidité absolue.

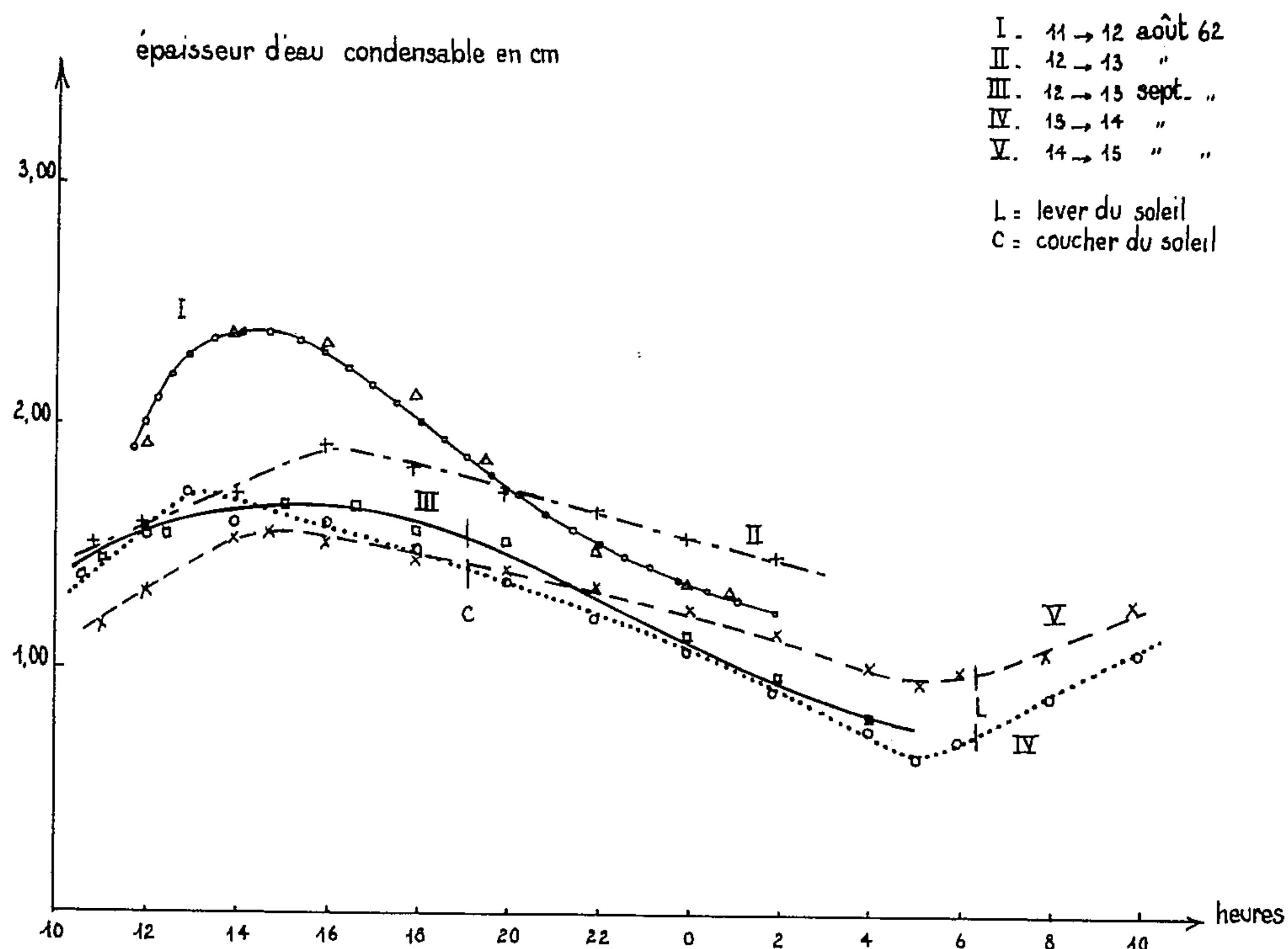
Parmi les mesures effectuées depuis mars 1962 pendant la journée ou la nuit, nous avons choisi et porté sur la figure 1 deux courbes de variations pour une durée de 24 h (courbes IV et V) et trois autres (courbes I, II et III) correspondant à des mesures commencées dans la journée et poursuivies jusqu'au lendemain matin. Les résultats obtenus :

1° confirment l'augmentation de l'épaisseur d'eau condensable au début de l'après-midi, le maximum se situant entre 13 et 16 h;

2° montrent l'existence d'une diminution régulière de cette quantité, la diminution s'amorçant au milieu de l'après-midi (condensation de la vapeur d'eau) et se poursuivant durant la nuit avec un minimum juste avant le lever du Soleil. Le tableau ci-dessous donne l'amplitude de ces variations et le rapport du minimum au maximum de l'épaisseur réduite d'eau condensable pour une même journée.

Date.	Épaisseur d'eau condensable (cm) maximale.	minimale.	Rapport $\frac{\text{Minimum}}{\text{Maximum}}$.
11 au 12 août 1962	2,40	1,30	0,52
12 » 13 » »	1,90	1,45	0,76
12 » 13 sept. »	1,67	0,75	0,44
13 » 14 » »	1,69	0,66	0,40
14 » 15 » »	1,55	0,95	0,61

Nous remarquons sur la figure 1 des différences importantes de la teneur en vapeur d'eau pour deux journées consécutives (courbes I et II). Les situations météorologiques relatives à ces deux journées sont très différentes. Pour la journée du 11 août 1962, il y a apparition d'un front froid au cours de la nuit provoquant la condensation rapide de la vapeur d'eau, ce que confirme la courbe I. Pour la journée du 12 août 1962, la situation est stable avec permanence d'un front chaud, ce qui explique les faibles variations de la quantité de vapeur d'eau pendant cette journée.



Les courbes III, IV et V correspondant à trois journées consécutives ont été obtenues dans le cas d'une situation météorologique stable. Les amplitudes des maximums et minimums des deux courbes III et IV sont approximativement les mêmes, mais pour la courbe V correspondant à la troisième journée on constate une plus faible variation de l'épaisseur réduite d'eau condensable au cours de la journée.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) FOWLE, *Astrophys. J.*, 37, 1913, p. 359; 42, 1915, p. 394.
(2) R. P. LEJAY, *La Météorologie*, janvier-mars 1950, p. 29.
(3) A. et E. VASSY, *J. scien. Météo.*, n° 7, 1950, p. 65.
(4) J. K. BANNON et L. P. STEELE, *Geophys. Mem. Met. Office*, n° 102, 1960.
(5) M. ALAVI-NEJAD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1662.

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, 1, quai Branly, Paris, 7e.*)

AÉRONOMIE. — *Une contraction de la zone aurorale antarctique observée au cours de la phase initiale des tempêtes géomagnétiques.* Note (*) de M. GILBERT WEILL, présentée par M. Jean Coulomb.

Au moment des débuts brusques (SSC) se déclenche, aux environs de la zone de fréquence maximale de l'aurore, une forte activité aurorale. Cette activité s'étend très rapidement vers l'intérieur de la zone. A 12° de distance vers l'intérieur, elle présente un maximum, souvent très intense, 30 mn environ après le SSC; 30 mn plus tard, l'activité a généralement repris son niveau habituel. Le phénomène ne semble pas affecter également les radiations principales de l'aurore polaire. Son effet sur la raie rouge 6 300 OI est douteux.

Le 17 octobre 1951, en Norvège, Carl Störmer ([1]) observait une brillante aurore polaire, dont il remarquait ultérieurement la coïncidence avec un début brusque d'orage magnétique. Le renforcement de certaines radiations aurorales coïncidant avec les débuts d'orage est également suggéré par un travail de Sandford ([2]).

L'analyse des mesures effectuées au cours de cinq saisons d'observation à la station antarctique française Dumont d'Urville (coordonnées géographiques 66° 40′ S et 140° 01′ E; coordonnées géomagnétiques : 75° 6 S et 230° 9 E) nous a montré le caractère systématique des effets auroraux qui se développent au cours de la première heure de la grande majorité des tempêtes géomagnétiques à début brusque.

De 1957 à 1961 inclus, au cours de missions organisées par le Sous-Comité Antarctique de l'Année Géophysique, puis par les Expéditions polaires, des observations systématiques de l'aurore ont été effectuées. Nous disposons, pour tout ou partie de ces cinq saisons, de mesures continues (photométrie photoélectrique autour de l'horizon en plusieurs radiations, photométrie globale du ciel en radiation 5 577 et 3 914) et discontinues (observations visuelles tous les quarts d'heure, observations photographiques toutes les 1 ou 5 mn).

Dans les listes de débuts brusques de tempêtes géomagnétiques (SSC) diffusées par le R. P. Romaña, nous avons retenu 27 SSC comme satisfaisant aux critères suivants :

La station Dumont d'Urville se trouve dans la zone de nuit astronomique — la Lune y est couchée ou peu intense — les conditions météorologiques et l'état de la station sont tels qu'un type de mesures au minimum est effectué dans des conditions satisfaisantes.

Sur ces 27 cas, 2 ne diffèrent dans le temps que de 11 mn et peuvent être considérés ici comme un seul événement. Si l'on examine les enregistrements obtenus au cours de la période de quelques heures qui comprend l'instant du début brusque, il apparaît que, dans la grande majorité des cas, une très forte aurore est observée au zénith de la station dans l'heure qui suit le début brusque. Sur les 26 cas présentés, 15 ont montré un effet

très intense, 4 un effet moyen ou peu intense, net cependant, et 2 sont douteux. Pour les 5 cas restants, aucun effet n'est à signaler. On peut dire que, au cours de la demi-heure comprise entre SSC + 15 et SSC + 45 mn, la probabilité d'observer une aurore est de l'ordre de 0,8, alors que, en moyenne sur plusieurs années, la probabilité d'observer une aurore au cours d'une demi-heure quelconque est de l'ordre de 0,2. L'aurore observée après le SSC compte souvent parmi les plus intenses jamais observées en cette station.

Les divers cas présentent des caractéristiques communes et l'on peut décrire pour ces aurores un comportement typique : à l'instant du SSC apparaît une activité aurorale qui va en s'intensifiant très rapidement. Les structures lumineuses correspondantes sont animées d'un rapide mouvement vers l'Ouest. Dans le champ du photomètre photoélectrique (distance zénithale : 80°), ce déplacement est de l'ordre de 25° en 6 mn, ce qui correspond à 35 km/mn environ. Ces structures, d'abord localisées, s'étendent géographiquement et l'activité gagne rapidement l'intérieur de la zone aurorale. Au zénith de la station Dumont d'Urville, à 1300 km de distance de la zone principale ([3]), l'intensité présente un maximum bien marqué, quelquefois plusieurs, entre 15 et 60 mn après le SSC (le plus fréquemment vers SSC + 25 mn). L'aurore est alors généralement très brillante; son intensité en radiation verte, moyennée sur une grande partie du ciel, peut atteindre 100 Kr; son aspect est variable d'un cas à l'autre : tantôt l'aurore est fragmentée en éléments lumineux dont la multiplicité et les fluctuations rapides rendent la description difficile, tantôt toute la partie Nord du ciel est uniformément lumineuse, avec une démarcation nette de la partie Sud, encore obscure; cette démarcation se déplace rapidement vers le Sud.

L'intensité au voisinage de la station décroît ou s'éloigne aussi rapidement qu'elle est montée et a généralement repris son niveau usuel 1 h après le début brusque. Les observations photométriques effectuées sur les radiations verte et rouge de l'oxygène et violette des bandes de N_2^+ montrent que le phénomène est particulièrement net en radiations 3 914 et 5 577. Par contre, en 1958, cinq cas ont été observés en radiation 6 300 OI et ne montraient aucun effet marqué sur cette radiation, bien que le phénomène ait été quelquefois observé visuellement, photographiquement ou photométriquement sur d'autres radiations. Il semble donc que la radiation 6 300 OI ne soit que peu ou pas émise par ce type d'aurore.

Il existe des analogies remarquables entre le comportement de ces aurores polaires et certains renforcements de l'émission de la raie 5 577 dans le ciel nocturne de moyenne latitude, mis en évidence par Mme Christophe-Glaume ([5]).

La concomitance de ces événements et de la phase initiale des tempêtes géomagnétiques, caractérisée par une augmentation globale de la composante horizontale du champ aux basses et moyennes latitudes ([5]), suggère

que ces phénomènes sont étroitement associés. L'extension de la zone aurorale vers les basses latitudes au cours des orages géomagnétiques est un phénomène classique, qui pourrait être associé à la phase principale de l'orage. Ainsi Chapman et Akasofu (6) ont-ils observé au cours de la phase principale de l'orage du 11 février 1958 un déplacement global de la zone aurorale Nord vers les moyennes latitudes.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) C. STÖRMER, *The Polar Aurora*, Clarendon Press, 1955, p. 389.
(2) B. P. SANDFORD, *Arct. Inst. of North America*, Res. Pap. nº 23, 1962, p. 13.
(3) F. R. BOND et F. JACKA, *Austr. J. Physics*, 15, 1962, p. 261.
(4) J. CHRISTOPHE-GLAUME, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 988.
(5) S. CHAPMAN et J. BARTELS, *Geomagnetism*, Clarendon Press, 1940, p. 274.
(6) S. AKASOFU et S. CHAPMAN, *J. A. T. P.*, 24, 1962, p. 740.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

AÉRONOMIE. — *Renforcement d'intensité de la raie verte de l'oxygène lié aux débuts brusques d'orages magnétiques.* Note (*) de Mme **Jeannine Christophe-Glaume**, présentée par M. Jean Coulomb.

A la suite de son étude montrant l'influence des débuts brusques d'orages magnétiques (SSC) sur l'émission de la raie verte de l'oxygène à la station Dumont d'Urville (Terre Adélie) (1), G. Weill a suggéré qu'une étude analogue devrait être faite sur les données obtenues à l'Observatoire de Haute-Provence et à Tamanrasset.

Toutes les nuits où un début brusque s'est produit, pendant les heures d'observations à l'une ou l'autre de ces stations (soleil à — 18° et absence de lune), ont été retenues. La liste des débuts brusques est celle fournie par A. Romaña.

Pour l'Observatoire de Haute-Provence, la période d'observation s'étend de 1956 à 1961 et pour Tamanrasset de mai 1957 à janvier 1960 inclus. Le nombre des nuits sélectionnées est de 16 et 7 respectivement pour ces deux stations.

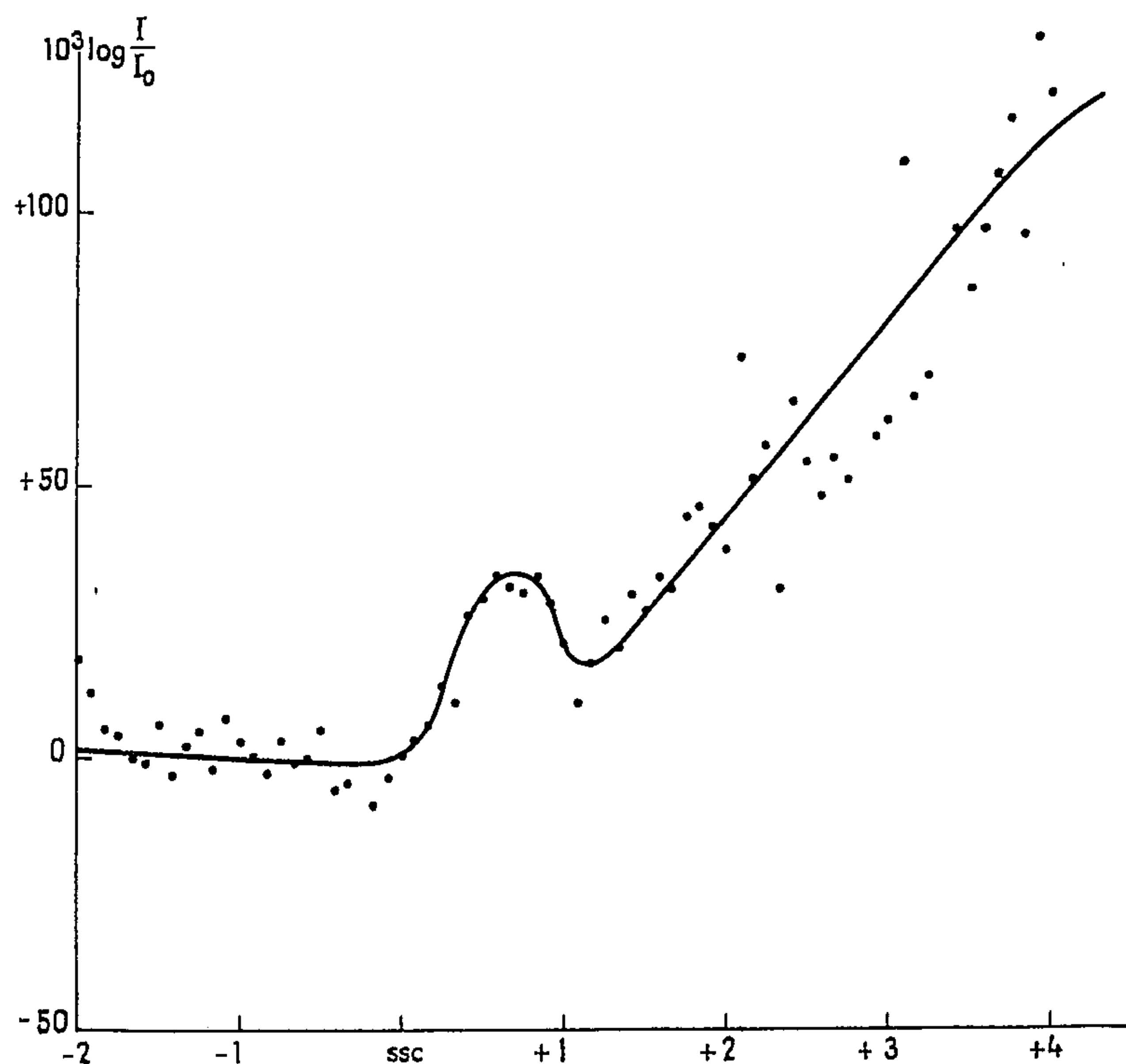
D'après les résultats de la station Dumont d'Urville, le début brusque provoque un renforcement d'intensité de la raie verte en moyenne 30 mn plus tard, ceci pendant un intervalle de temps très court. Il a donc été nécessaire de mesurer l'intensité de la raie verte toutes les 5 mn dans la direction du pôle. Les intensités mesurées à Tamanrasset sont dépouillées de la contribution due à l'émission de haute altitude qui est en corrélation avec l'arc intertropical (2); de cette façon n'est conservée que l'émission de la couche à 100 km d'altitude, seule couche émissive présente à l'Observatoire de Haute-Provence.

Les variations d'intensité d'une nuit à l'autre sont très grandes et pour mettre en évidence le phénomène cherché, nous devons faire appel à une méthode statistique. Nous considérons la variation 2 h avant le début brusque jusqu'à 4 h après, du rapport I/I_0, où I est l'intensité mesurée toutes les 5 mn et I_0 l'intensité mesurée au moment le plus proche du début brusque et nous faisons porter l'étude statistique sur le logarithme de ce rapport. La variation pour chacune des nuits de $\log I/I_0$ est différente, ce qui est dû aux fluctuations aléatoires superposées à la variation diurne et à l'effet cherché. Les heures auxquelles se produisent les débuts brusques sont réparties sur toute la nuit en sorte que la considération de la courbe moyenne élimine l'effet de la variation diurne en même temps que les variations aléatoires.

La figure 1 reproduit cette courbe moyenne obtenue à l'Observatoire de Haute-Provence. Pendant 2 h avant le début brusque, l'intensité de la raie verte est en moyenne constante; elle augmente immédiatement

après pour atteindre un maximum environ 45 mn après le début brusque. L'augmentation d'intensité est d'environ 8 %. Un deuxième effet se produit plus tard et est plus important que le premier.

A Tamanrasset, la courbe est de même type. Le premier maximum d'intensité se produit un peu plus d'une heure après le début brusque, il correspond à une augmentation d'intensité d'environ 10 %. Le deuxième effet se produit également.



Variation de la moyenne log I/I_0 à l'Observatoire de Haute-Provence de 2 h avant le début brusque jusqu'à 4 h après.

Pour les deux stations, 24 h après le début brusque, l'intensité est, en moyenne, revenue à sa valeur normale.

Les enregistrements de l'intensité de la raie verte autour de l'horizon à 75° de distance zénithale montrent pour la nuit du 15 au 16 février 1961 un effet du début brusque. Cette nuit s'insère dans une série où la variation était très régulière d'une nuit à l'autre, et caractérisée par un minimum d'intensité au Nord. Aussitôt après le début brusque, un maximum apparaît au Nord - Nord-Est, bien plus faible mais analogue à l'aurore de Störmer du 17 octobre 1951 ([3]). Il se développe progressivement vers l'Est. Ensuite, un maximum apparaît au Nord - Nord-Ouest, qui se déplace vers le Nord pour y rester stable de 2 h après le début brusque jusqu'à 4 h après.

Pour toutes les nuits sélectionnées à l'Observatoire de Haute-Provence les enregistrements de la raie rouge de l'oxygène faits autour de l'horizon ont été examinés. Pour une seule de ces nuits, une aurore rouge a été enregistrée, mais la nuit précédente montre aussi une telle aurore et ceci en l'absence de début brusque.

Le début brusque d'orage magnétique entraîne comme à Dumont d'Urville un renforcement d'intensité. On ne peut parler d'aurore proprement dite, car aux moyennes latitudes les aurores observées sont essentiellement rouges; le phénomène observé est alors tout différent.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) G. WEILL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 985.

(2) D. BARBIER et J. GLAUME, *Ann. Géophys.*, 16, 1960, p. 319-334; *Contr. I. A. P.*, série B, n° 209.

(3) STÖRMER, *The polar aurora*, Clarendon Press, p. 389-390.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

MYCOLOGIE. — *L'activité lipolytique du mycélium des Hyménomycètes.* Note (*) de M. **Bernard Voirin**, présentée par M. Roger Heim.

L'activité lipolytique a été recherchée dans les cultures de 74 espèces. Cette activité a été éprouvée sur trois esters d'acides gras. Si certaines espèces hydrolysent les trois substrats, d'autres n'en dégradent qu'un ou deux; certaines même, ne scindent aucun ester. Ces résultats laissent supposer une spécificité étroite des enzymes lipolytiques des Champignons étudiés.

A. Technique. — Pour éprouver l'activité lipolytique des Hyménomycètes, nous avons employé la technique de Sierra (1957) ([1]). Comme lui, nous nous sommes servis des « tweens 40, 60 et 80 ». Ces « tweens » sont des esters d'acides gras. Ils possèdent tous le même radical alcool (sorbitan polyoxyéthyléné) mais diffèrent par la nature du radical acide, représenté par l'acide palmitique pour le « tween 40 », l'acide stéarique pour le « tween 60 » et l'acide oléique, pour le « tween 80 ». Ces « tweens », incorporés dans un milieu contenant du Cl_2Ca, permettent de détecter une activité lipolytique; en effet, si le champignon possède cette activité, on observe plus ou moins rapidement un halo opaque autour du mycélium, halo constitué de cristaux microscopiques dont la forme est caractéristique du « tween » employé. En cultivant, sur milieu gélosé, les cinq espèces suivantes : *Marasmius wettsteinii* Sacc.-Syd., *Collybia cirrhata* Schum. ex Fr., *C. longipes* Bul. ex Fr., *Mycena rorida* Fr., *Panæolus campanulatus* L. ex Fr., nous avons pu montrer, de façon précise, que la réaction enzymatique était optimale à la température de 25°C. Le pH optimal varie selon le « tween » employé : pour le « tween 40 » il est de 6,4, pour le « tween 60 » de 6,8 et de 7 pour le « tween 80. Au cours des différents tests, l'activité lipolytique a été estimée au bout de 10 jours. Le halo qui se constitue est assez bien délimité. Nous avons noté le rayon de ce halo en millimètres, en tenant compte de la densité des cristaux. Nous notons donc : 0, pas de cristaux; +, quelques rares cristaux; ++, cristaux plus abondants mais laissant encore de très grands espaces vides entre eux; +++, cristaux denses mais non jointifs; ++++, tous les cristaux se touchent dans un même plan. La mesure du rayon du halo est exprimée directement à côté de cette densité. Lorsque les cristaux ne se forment que sous la bouture, nous indiquons ce fait par le signe « bt ».

B. Résultats obtenus avec les Hyménomycètes étudiés :

Agaricales. — Pleurotacées : *Schizophyllum commune* Fr., 40 : +++30, 60 : ++ 30, 80 : 0; *Lentinellus castoreus* (Fr.), 40 : ++ 10, 60 : + 2, 80 : 0; *L. bisus* (Q.), 40 : ++ 10, 60 : ++ 4, 80 : 0; *Panellus violaceofulvus* (Batsch ex Fr.), 40 : +++ 24, 60 : ++++ 23, 80 : 0; *P. stipticus* (Bul. ex Fr.), 40 : ++8, 60 : + bt, 80 : 0; *Geopetalum carbonarium* (A.-S. ex Fr.), 40 : ++ 10, 60 : ++ 7, 80 : 0; *G. longipes* (Boud.), 40 : ++ 10, 60 : + 3, 80 : 0; *G. petaloides* (Bul. ex Fr.), 40 : +++ 10, 60 : ++ 7,

80 : o; *Lentinus tigrinus* Fr., 40 : o, 60 : o, 80 : ++ 3; *L. suavissimus* Fr., 40 : o, 60 : o, 80 : ++ 3; *Pleurotus cornucopiæ* Paulet ex Fr., 40 : + + + 15, 60 : + 1, 80 : ++3; *P. ostreatus* Jacq ex Fr., 40 : ++15, 60 : ++20, 80 : o.

Marasmiacées : *Marasmius candidus* s. s. Q., 40 : +++ 13, 60 : + +++ 13, 80 : o; *M. graminum* Lib. ex Fr., 40 : o, 60 : o, 80 : + +++ 12; *M. hariolorum* (Fr.), 40 : o, 60 : o, 80 : o; *Collybia butyracea* Bul. ex Fr., 40 : + bt, 60 : ++ 5, 80 : ++ bt; *C. conigena* Pers. ex Fr., 40 : +++ 12, 60 : ++ 10, 80 : o; *C. esculenta* s. s. Favre, 40 : + 3, 60 : ++ 5, 80 : o; *C. lacerata* Lasch. ex Fr., 40 : + 5, 60 : ++ 12, 80 : o; *C. tenacella* s. s. Schroet, 40 : + +++ 20, 60 : + +++ 15, 80 : o; *C. velutipes* Curt. ex Fr., 40 : ++ 27, 60 : ++ 20, 80 : o; *Mycena atromarginata* Lasch. ex Fr., 40 : +++ 13, 60 : +++ 15, 80 : o, *M. capillaripes* Peck s. s. Smith, 40 : ++ 5, 60 : ++ 2, 80 : o; *M. fagetorum* Fr., 40 : + bt, 60 : o, 80 : o; *M. flos-nivium* Kühner, 40 : +++10, 60 : +++10, 80 : o; *M. sanguinolenta* A.-S. ex Fr., 60 : +++ 13, 80 : o, *M. vulgaris* Pers. ex Fr., 40 : +++ 12, 60 : +++ 12, 80 : o.

Tricholomacées : *Clitocybe nebularis* Batsch ex Fr., 40 : +++ 15, 60 : +++ 14, 80 : +++ 7; *C. olearia* (D.-C. ex Fr.), 60 : ++ 5, 80 : 0; *Armillaria mellea* Fr., 40 : ++ 13, 60 : +++ 11, 80 : o; *Leucopaxillus paradoxus* (Costantin-Dufour), 40 : + 7, 80 : o; *L. tricolor* (Peck) Kühn., 40 : +++ 10, 60 : ++ 7, 80 : o; *Tricholoma cingulatum* Fr., 40 : +++19, 60 : ++ 14, 80 : o; *Lyophyllum constrictum* (Fr.), 40 : ++ 4, 60 : + 3, 80 : o; *L. bæospermum* Romagn., 40 : ++ 20, 60 : ++ 11, 80 : o; *L. tylicolor* (Fr.), 40 : ++ 8, 60 : ++ 10, 80 : o; *Rhodopaxillus panæolus* (Fr.), 40 : ++ 9, 60 : ++ 10, 80 : o; *Clitopilus prunulus* Fr., 40 : ++ 8, 60 : ++ 12, 80 : o.

Naucoriacées : *Hebeloma radicosum* (Bul. ex Fr.), 40 : + bt, 60 : + bt, 80 : o; *H. edurum* Métrod, 40 : o, 60 : o, 80 : o; *H. truncatum* s. s. Lange, 40 : +++ 23, 60 : + ++ 21, 80 : +++ 17; *H. sinapizans* Paul. ex Fr., 40 : ++ 9, 60 : + 8, 80 : o; *Cortinarius dibaphus* Fr. s. s. Bataille, 40 : ++ 12, 60 : + 4, 80 : o; *Galera graminea* Vel., 40 : ++ 20, 60 : + +++ 20, 80 : ++++ 10; *G. mniophila* Lasch ex Fr., 40 : + bt, 60 : o, 80 : o; *Pholiota flammans* Fr., 40 : o, 60 : o, 80 : o; *Gymnopilus penetrans* (Fr.), 40 : ++ 10, 60 : ++ 12, 80 : o; *G. spectabilis* (Fr.), 40 : ++ 10, 60 : ++ 10, 80 : o; *Flammula alnicola* Fr., 40 : ++ 10, 60 : + 4, 80 : o; *Geophyla fasciculare* Huds. ex Fr., 40 : + +++ 22, 60 : +++ 23, 80 : o; *G. elongata* (s. s. Lange) Kühn-Romagn., 40 : ++ bt, 60 : o, 80 : o; *G. squamosa* Pers. ex Fr., 40 : o, 60 : o, 80 : o; *G. æruginosa* Curt. ex Fr., 40 : + bt, 60 : o, 80 : o; *Deconica coprophila* (Fr.), 40 : + +++ 25, 60 : ++++ 18, 80 : ++++ 15; *Agrocybe dura* (Bolt. ex Fr.) Singer, 40 : ++ 2, 60 : ++ 5, 80 : o; *Panæolus fimicola* Weinm. ex Fr., 60 : +++ 10, 80 : o.

Coprinacées : *Coprinus plicatilis* Curt. ex Fr., 40 : +++ 20, 60 :++ 15, 80 : o; *C. plagioporus* Romagn., 40 : ++ 10, 60 : +++ 10, 80 : o;

C. verrucispermus Joss., 40 : +++ 5, 60 : o, 80 : o; *Psathyra pennata* Fr., 40 : ++ 10, 60 : ++ 10, 80 : o.

Lépiotacées : *Cystoderma hœmatites* s. s. Bres., 40 : +++ 17, 60 : ++ 7, 80 : o; *C. carcharias* Pers. ex Fr., 40 : + bt, 60 : o, 80 : o; *Lepiota procera* Scop. ex Fr., 40 : ++ 10, 80 : o; *L. lutea* s. s. Gueguen, 40 : ++ 25, 60 : ++++ 24, 80 : ++++ 18; *L. excoriata* Schaef. ex Fr., 40 : o, 60 : o, 80 : o; *Psalliota abruptibulba* Peck, 40 : + 5, 60 : + 2, 80 : o.

Aphyllophorales. — Stéréinées : *Stereum sanguinolentum* Alb. et Schw. ex Fr., 40 : ++ 10, 60 : ++ 7, 80 : o; *S. complicatum* (Fr.), 40 : ++ 15, 60 : ++ 10, 80 : ++ 5; *S. striatum* (Fr.), 40 : ++ 15, 60 : ++ 10, 80 : o.

Sur l'ensemble des espèces étudiées, cinq seulement paraissent dépourvues de toute activité lipolytique. Ce sont : *Marasmius hariolorum*, *Hebeloma edurum*, *Pholiota flammans*, *Geophila squamosa*, *Lepiota excoriata.* Par contre, *Pleurotus cornucopiæ*, *Collybia butyracea*, *Clitocybe nebularis*, *Hebeloma truncatum*, *Galera graminea*, *Deconica coprophila*, *Lepiota lutea*, *Stereum complicatum* sont capables d'hydrolyser les trois « tweens ». Il est à remarquer que tout mycélium hydrolysant le « tween 60 » agit aussi sur le « tween 40 »; néanmoins la réciproque ne semble pas vraie puisque cinq espèces dégradent le « tween 40 » mais non le « tween 60 ». Si la plupart des espèces scindent les « tweens 40 et 60 », onze seulement hydrolysent le « tween 80 ». Pour cet ester, nous constatons un fait curieux : *Lentinus tigrinus*, *Lentinus suavissimus*, *Marasmius graminum* ne semblent agir que sur lui seul.

Ces résultats nous permettent d'entrevoir la mise en jeu de trois enzymes agissant de façon spécifique sur chacun des « tweens ». Il faudrait pour s'en assurer réussir leur séparation, par exemple, par électrophorèse.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) G. Sierra, *Antonie van Leeuwenhoek Nederl*, 23, n° 1, 1957.

(*Laboratoire de Microbiologie et de Mycologie, Faculté des Sciences, Lyon.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le rapport* Na/Cl *chez* Obione portulacoides *Moq.* Note (*) de MM. **Paul Binet** et **Louis Inizan**, présentée par M. Raoul Combes.

Les plus fortes valeurs du rapport Na/Cl sont rencontrées dans les organes peu riches en matière minérale fixe et en eau (racines, tiges). En général, le Na/Cl des plantes développées sur vase salée est inférieur à celui des individus récoltés sur sable pur ou vaseux.

Chez les Phanérogames des bords de mer, l'accumulation de chlore et de sodium a souvent été mise en évidence. Dans quelques cas seulement, le rapport existant entre ces deux ions a été calculé ([1]). En particulier il a été constaté que chez *Aster tripolium* et chez *Phragmites communis*, la valeur de Na/Cl est fonction de la nature des organes analysés, ainsi que des conditions édaphiques et climatiques dans lesquelles les plantes se sont développées.

Chez *Obione portulacoides*, il a été possible de retrouver ces faits, mais nous nous sommes également attachés à rechercher s'il existait une corré-

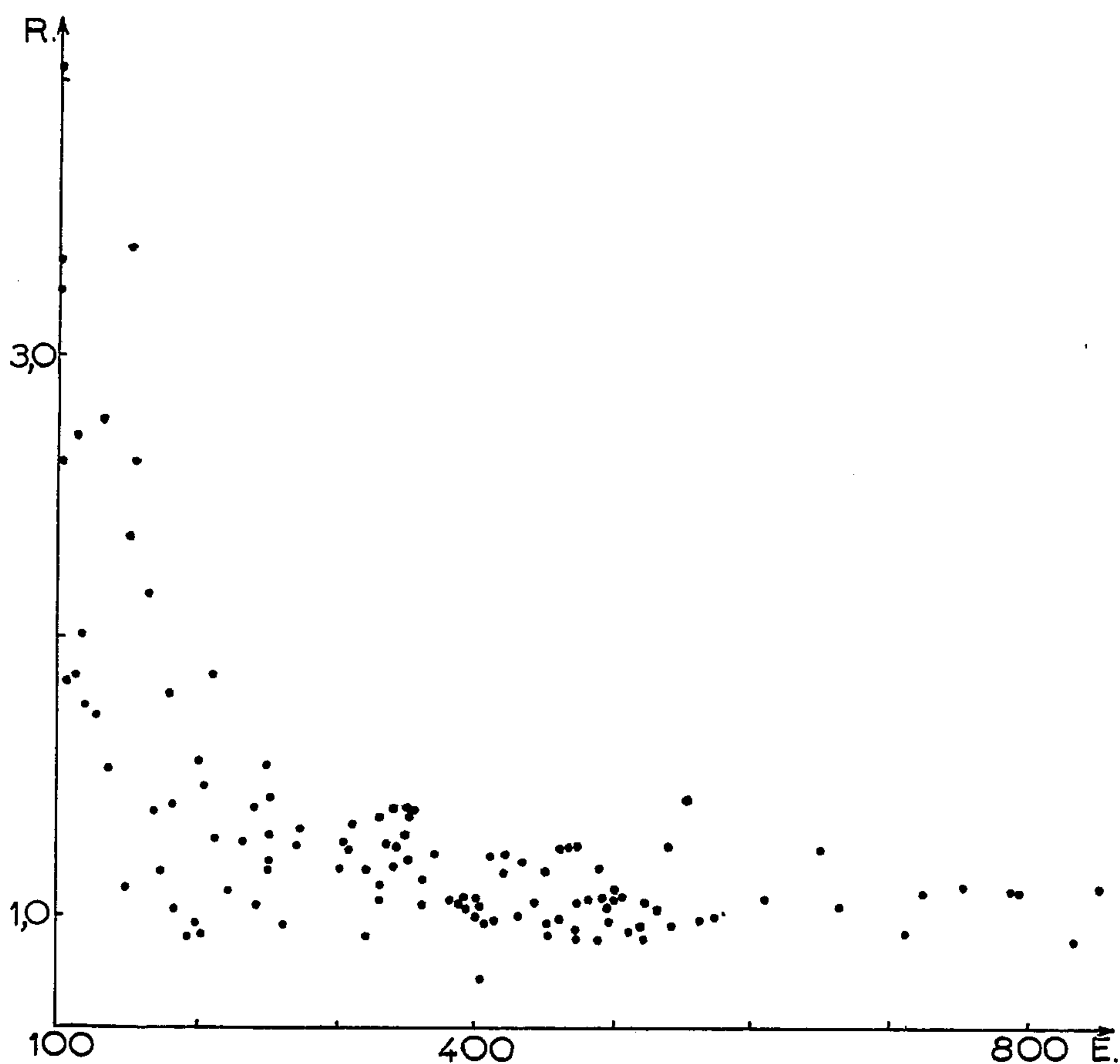


Fig. 1. — Relation entre le rapport Na/Cl (R) et la teneur en eau (E).

lation entre la valeur du Na/Cl et d'autres grandeurs caractérisant, non plus le milieu extérieur, mais les organes analysés eux-mêmes.

Des racines, des segments de tige, des feuilles, des inflorescences, des fruits, plus ou moins âgés ont été récoltés en juin, septembre et novembre sur des *Obione portulacoides* développés sur la côte normande, soit sur vase salée, soit dans un mélange de cette vase et de sable, soit encore sur du sable pur très peu salé. Après avoir déterminé les poids frais et sec des

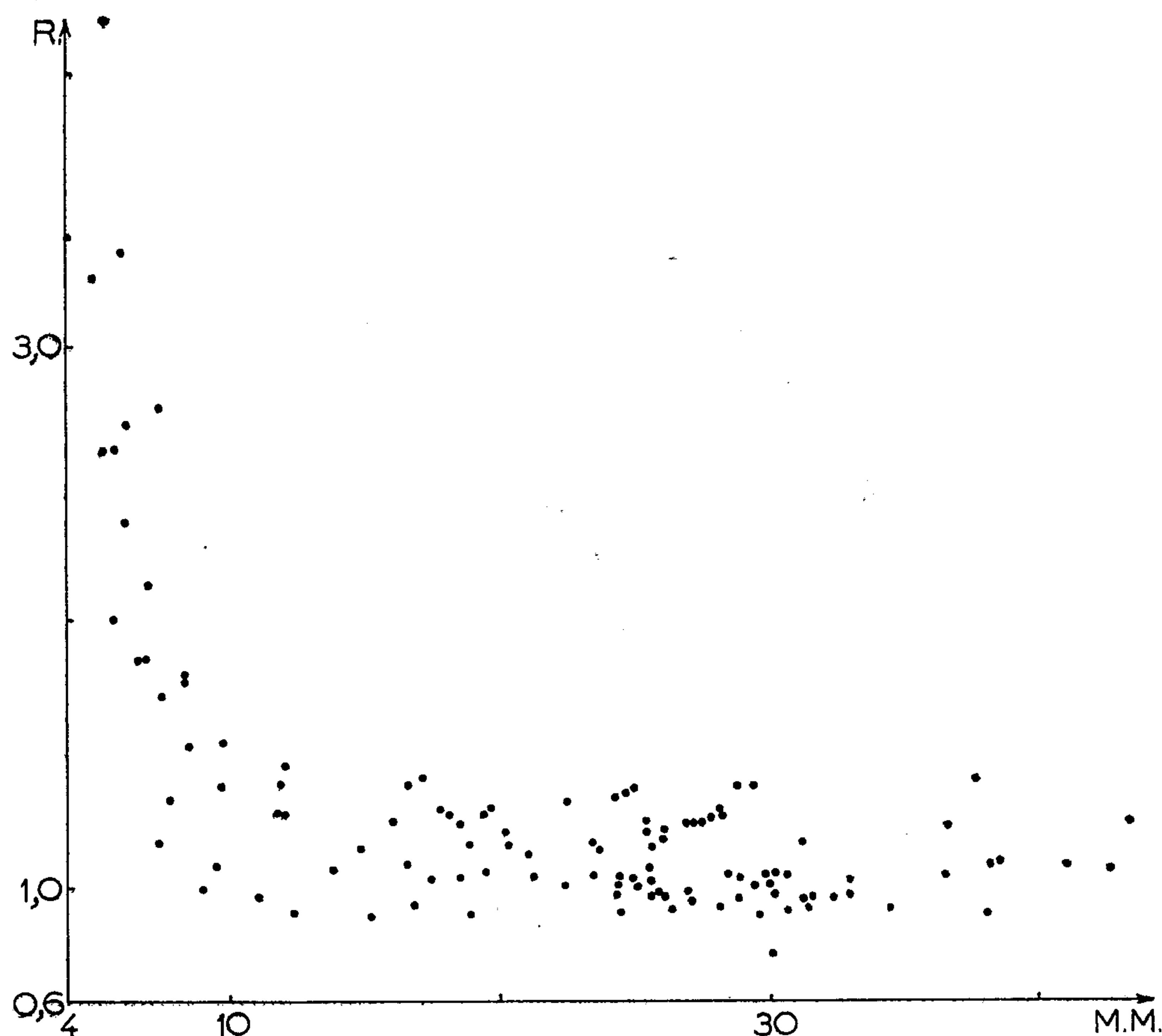


Fig. 2. — Relation entre le rapport Na/Cl (R) et la teneur en matière minérale (M. M.).

organes prélevés, ceux-ci sont incinérés en présence d'eau de chaux pour éviter toute perte de chlore. Après obtention de la matière minérale fixe, celle-ci est reprise à l'eau chaude. Dans la liqueur obtenue, le chlore est dosé par la méthode de Volhard en présence de nitrobenzène, et la concentration en sodium est déterminée par photométrie de flamme. Il est ainsi possible de calculer pour chaque organe, la teneur de la matière sèche en eau et en substances minérales ainsi que le rapport ionique Na/Cl. La valeur de ce dernier a été portée en ordonnées pour construire les graphiques des figures 1 et 2 dont les abscisses sont respectivement proportionnelles à la teneur en eau et à la teneur en matière minérale.

Il est ainsi facile de constater que chaque fois que dans un organe, la valeur du rapport Na/Cl est nettement supérieure à 1, il s'agit de tissus très peu riches en eau et en matière minérale. La corrélation entre ces trois grandeurs apparaît nettement. En particulier, à une grande richesse des cellules en matière organique correspond toujours un gros excès de sodium par rapport au chlore accumulé. Chez *Obione portulacoides*, les organes présentant ces dernières caractéristiques sont les racines et les tiges.

Notons aussi que pour un même organe, les individus développés sur vase salé présentent en général un Na/Cl plus faible que celui relatif à des plantes récoltées sur sable vaseux ou sur sable pur comme le montre le tableau ci-dessous correspondant à des plantes récoltées en novembre, pour lesquelles les nœuds et entre-nœuds ont été numérotés en partant de l'extrémité des rameaux.

	Plantes développées sur		
	vase.	sable vaseux.	sable.
Fruits	0,97	1,05	1,04
Axes des inflorescences	0,99	1,17	0,91
1er entre-nœud	1,28	1,39	1,10
2e » »	1,55	1,53	1,78
3e » »	1,79	1,72	1,87
4e » »	2,14	2,00	1,85
5e » »	2,36	2,72	2,62
6e » »	2,62	3,25	4,20
Tige de plus d'un an	1,85	3,36	8,12
Racine	1,18	2,78	5,20
Rameau axillaire du 1er nœud	0,99	1,39	1,25
» » 2e »	0,99	1,39	1,25
» » 3e »	0,97	1,27	1,27
» » 4e »	1,03	1,25	1,19
» » 5e »	1,04	1,29	1,23
» » 6e »	1,01	1,17	1,21

Si le rapport Na/Cl réalisé dans les tissus d'*Obione portulacoides* varie en fonction de certains facteurs externes, il n'est pas moins remarquable, que les variations de ce rapport suivent de très près celles de certaines caractéristiques chimiques des cellules, en particulier leur teneur en matière organique. Il est fort probable que pour expliquer la fixation différentielle des ions Cl et Na par les organes d'*Obione*, il faudra faire appel à la nature et à la concentration des colloïdes cellulaires comme R. Combes, Mlles M.-Th. Gertrude et G. Lévigne (2) ont dû le faire pour interpréter l'accumulation de tels ou tels minéraux chez les formes aquatiques de diverses espèces amphibies.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) V. J. Chapman, *Salt Marshes and Salts Deserts of the World*, Londres, 1960, p. 302.

(2) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1812.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Caen.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence d'une substance du type gibbérelline dans les bourgeons d'espèces ligneuses.* Note (*) de M. **Georges Netien**, présentée par M. Raoul Combes.

Une substance agissant sur l'élongation des tiges de Pois nains et ayant un effet analogue à celui des gibbérellines a été mise en évidence dans des extraits de bourgeons axillaires d'espèces ligneuses.

L'existence de gibbérellines chez les phanérogammes est un fait connu; l'extraction en a été réalisée, en particulier dans les graines immaturées de *Phaseolus multiflorus* J. et *vulgaris* [J. Mac Millan et P. J. Suter (1), C. A. West et B. O. Phinney (2)].

Ces substances se rencontrent en particulier dans les jeunes tissus en voie de croissance. M. Radley (3) a signalé que les plus fortes concentrations en gibbérellines chez le Haricot grimpant se trouvaient dans les bourgeons apicaux, les jeunes feuilles non encore dépliées, alors que dans les tissus adultes cette concentration est plus faible.

Les bourgeons des espèces ligneuses, par leur évolution au cours de la vie de la plante étant influencés par les réactions photopériodiques suivant le type de l'espèce considérée, J. P. Nitsch (4) incite à rechercher si les différentes manifestations observées au niveau des substances de croissance ne seraient pas dues, en particulier, à la présence de substance du type gibbérelline.

Les résultats que nous apportons concernent l'étude de bourgeons axillaires cueillis au cours de la période hivernale sur quelques arbres à feuilles caduques ou marcescentes.

Extraction. — 150 à 250 g (suivant les espèces de bourgeons conservés dans l'acétone à 75°) sont broyés et extraits à sec à l'acétone hydratée (75 %). Le solvant évaporé sous vide, l'extrait aqueux restant, est adsorbé sur charbon activé (30 g de charbon pour 1 l de solution), par agitation à trois reprises. L'élution sur charbon activé est effectuée par l'acétone hydratée et après évaporation sous vide, l'extrait aqueux est ajusté à pH 8, puis extrait par l'acétate d'éthyle (3 fois). Celui-ci est rejeté. On ajuste ensuite le même extrait à pH 3 et l'on recommence l'extraction par acétate d'éthyle (3 fois). Celui-ci est évaporé. Le résidu est repris par le mélange acétone-acétate (1 : 1). L'extrait acétate-acétone obtenu est ajusté à un volume exact dont on prélève pour la chromatographie une quantité correspondant à environ 30 g de bourgeons. La chromatographie est faite sur papier Whatmann n° 1 en utilisant le solvant de Mitchell (1958).

Le chromatogramme séché, est découpé en cinq parties correspondant à différentes taches bien définies.

Chaque bande est éluée à l'acétone pur du commerce, puis après évaporation, le résidu est repris par 0,5 ml d'eau distillée contenant 0,05 % de « tween 80 ».

Essai biologique. — Nous avons utilisé le Pois nain (variété Gloire de Quimper). Les fractions actives produisent un allongement du 4e et 5e entre-nœud mesurés au 6e jour de traitement en chambre climatisée + 23° et éclairée par intermittence (8 h) par lampe « Phytor L. 40 ». On dépose sur l'apex de la plante 40 μl (en 2 fois) de chaque fraction obtenue après élution du chromatogramme. La moyenne des résultats est calculée sur 10 plants.

Résultats expérimentaux :

Croissance des plantules de Pois.

Les valeurs indiquées représentent les pourcentages d'élongation par rapport au témoin. Les chiffres I, II, III, IV et V indiquent les numéros des fractions du chromatogramme. Les dates indiquent le moment de la récolte.

	4e entre-nœud.					5e entre-nœud.				
	I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.
Betula pubescens Ehr. (18 janv. 1962)	20	100	10	0	0	11	84	0	0	0
Populus alba L. (20 fév. 1962)	10	10	24	-	10	0	0	4	-	0
Fagus sylvatica L. (21 mars 1962)	28	28	37	14	28	45	50	108	40	40
Carpinus Betulus L. (11 mars 1962)	55	155	35	10	5	23	111	4	0	0
Platanus orientalis D. C. (24 fév. 1962)	35	50	45	-	75	20	45	25	0	50
Quercus sessiliflora Salisb. (11 mars 1962)	10	30	15	10	10	0	4	0	0	0

Discussion. — Les six espèces considérées montrent dans l'ensemble une activité gibbérellique retrouvée spécialement dans la 2e et 3e fraction du chromatogramme.

L'examen avec une gibbérelline témoin montre que la localisation de cette substance se situe dans cette zone.

Trois espèces, *Betula pubescens*, *Fagus sylvatica*, *Carpinus Betulus* donnent avec le test biologique des élongations allant de 100 à 150 %, ce qui correspondrait à des doses supérieures à 0,01 mg de gibbérelline par rapport à un essai avec substance témoin.

La quantité déposée sur chaque plantule (40 μl) représente l'extraction initiale de 30 g de bourgeons frais, une prise d'essai de l'ordre de 2,5 g en matières fraîches par plantule.

Platanus orientalis donne une réponse dans une fraction rarement active dans les essais effectués avec le Pois, nous voyons en effet une

élongation dans le 4e entre-nœud réalisé dans la 5e partie. Notons également la pauvreté du *Populus alba* par rapport aux autres espèces. Nous recherchons actuellement les variations au cours du développement du bourgeon.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) J. MAC MILLAN et P. J. SUTER, *Naturwiss.*, 45, 1958, p. 46.

(2) C. A. WEST et B. O. PHINNEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2424-2427.

(3) M. RADLEY, *Ann. Bot.*, 22, 1958, p. 297-307.

(4) J. P. NITSCH, *Bull. Soc. bot. France*, 106, 1959, p. 258-286.

(*Laboratoire Botanique et Cryptogamie,*
Faculté de Médecine et Pharmacie, 8, *avenue Rockefeller, Lyon.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme des racines entières isolées. Utilisation de certaines formes d'azote organique.* Note de M[lle] **Gabrielle Goas**, présentée par M. Raoul Combes.

Les racines entières isolées bien qu'elles marquent une préférence pour les nitrates utilisent l'urée d'une façon aussi bénéfique pour la synthèse protéique. Mais contrairement aux racines excisées, elles acceptent l'allantoate et l'allantoïne comme source d'azote pour leur croissance, l'allantoate assure un rendement pondéral supérieur à celui de l'urée. Sur nitrates, elles accumulent des quantités considérables d'homosérine.

Dans une Note précédente ([1]), j'ai montré que les racines excisées de *Pisum sativum* L. qui acceptent l'urée comme source d'azote, utilisent très mal les uréides glyoxyliques. Ces « racines excisées » étaient obtenues par prélèvement des pointes des racines de germinations de 48 h. Il m'a paru intéressant d'étudier le comportement de racines entières, isolées à partir de germinations de 24 h, vis-à-vis de ces mêmes composés azotés.

Comme pour les « racines excisées », les cultures sont faites en milieu liquide, à l'obscurité, à 25°, dans des erlenmeyers de 150 ml. Dans chaque erlenmeyer, contenant 20 ml de milieu nutritif, on introduit cinq racines entières. Cinq séries de cultures, de 100 erlenmeyers chacune, ont été effectuées parallèlement :

— deux séries témoins, l'une sur milieu de Torrey normal contenant des nitrates, l'autre sur le même milieu sans azote;

— trois séries sur milieu de Torrey dont l'azote minéral est remplacé par l'azote de l'urée, de l'allantoïne ou de l'allantoate.

Les cinq lots de racines sont récoltés après 7 et 14 jours de culture. Les données concernant les poids secs obtenus sont réunies dans le tableau I.

Tableau I.

Poids sec en milligrammes de 100 racines (*).	Torrey.	Sans azote.	Racines sur milieu urée.	allantoïne.	allantoate.
Après 7 jours de culture.......	654,5	562,1	629,7	623,8	650,2
Après 14 jours de culture.......	946,4	425,1	865,0	664,1	957,5

(*) 100 racines au moment du prélèvement pèsent 130 mg.

Pendant la première semaine de culture, les racines croissent de façon sensiblement identique sur tous les milieux contenant de l'azote. Les différences apparaissent durant la deuxième semaine. Du point de vue pondéral, les nitrates et l'allantoate assurent le meilleur rendement, l'urée est moins favorable et l'allantoïne donne une récolte encore plus faible qui reste cependant nettement supérieure à celle du milieu sans azote. Du point de vue morphologique, les différences sont aussi très sensibles : la longueur moyenne des racines, de 33 mm sur milieu témoin sans azote, atteint 48 mm sur allantoïne, 63 mm sur allantoate et urée et enfin 116 mm

sur nitrates. La source d'azote minéral assure, sans conteste, la meilleure élongation de la racine. Par contre, le nombre et la longueur des racines secondaires sont plus importants pour les organes cultivés sur allantoate et sur urée que pour ceux obtenus sur nitrates.

Les différences notables entre les cultures témoins privées d'azote et celles obtenues en présence de l'urée ou des uréides glyoxyliques semblent impliquer une utilisation de l'azote de ces composés par les racines.

Les résultats figurant dans le tableau II confirment l'absorption de quantités importantes d'azote et précisent qu'une partie de celui-ci est incorporée dans la synthèse protéique.

TABLEAU II.

		Bilan pour 100 racines.		
		Azote total.	Azote soluble.	Azote protéique.
Racines à l'ensemencement		10 mg	2,8 mg	7,2 mg
Racines après 7 jours sur	Nitrates	17,3	7,2	10,1
	Sans azote	10,1	4,8	5,3
	Urée	14,8	6,9	7,9
	Allantoïne	12,5	5,0	7,5
	Allantoate	13,3	5,8	7,5
Racines après 14 jours sur	Nitrates	21,8	10,4	11,4
	Sans azote	7,8	2,1	5,7
	Urée	17,3	6,0	11,3
	Allantoïne	13,3	4,0	9,3
	Allantoate	16,3	5,7	10,6

En effet, les bilans azotés calculés pour 100 racines mettent en évidence :

— un gain en azote total pour les racines des quatre milieux azotés;

— une utilisation plus importante de l'azote minéral;

— l'efficacité croissante des composés organiques, allantoïne, allantoate, urée;

— le rôle important des nitrates dans la synthèse protéique durant les premiers jours de culture, puis de l'urée au cours de la seconde semaine.

On peut conclure que l'urée se révèle, en définitive, une source azotée aussi bonne que les nitrates dans l'élaboration des protéines. L'allantoate donne des résultats à peine inférieurs. On aurait pu s'attendre à une synthèse protéique plus importante en présence de cet uréide qui assure le meilleur rendement en poids sec. Mais il faut souligner que, dans nos conditions expérimentales, l'allantoate est hydrolysé en urée, source d'azote, et en acide glyoxylique susceptible d'intervenir dans d'autres synthèses.

En ce qui concerne l'azote soluble, la teneur la plus élevée s'observe dans les racines cultivées sur nitrates pendant 14 jours. Une faible partie seulement de cet azote soluble (7 % environ) est représenté par des nitrates; par contre, les acides aminés libres sont beaucoup plus abondants que dans les autres lots de racines (2). Les différences déjà notables pour les teneurs en acides aspartique et glutamique, en thréonine et en méthionine,

deviennent nettement plus grandes pour les teneurs en homosérine. Cet acide aminé, mis en évidence dans de jeunes germinations de pois, dès 1953, par chromatographie sur papier (Virtanen et coll.) [(3), (4)], est 4 à 5 fois plus important dans les racines cultivées sur nitrates que dans celles obtenues sur « allantoate » et urée. Il représente plus de 25 % de la fraction « azote soluble ».

(1) G. GOAS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 585.
(2) Les acides aminés ont été dosés à « l'aminoacide analyser Beckmann » au Laboratoire du Professeur Brunel, Toulouse.
(3) A. I. VIRTANEN et J. K. MIETTINEN, *Biochim. Biophys. Acta*, 12, 1953, p. 181.
(4) A. I. VIRTANEN, A. BERG et S. KARI, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 1423.

ZOOLOGIE. — *Résultats systématiques de l'étude microstructurale et minéralogique de la coquille des Gastéropodes Muricidés.* Note (*) de M. **Michel Petitjean**, présentée par M. Louis Fage.

L'étude des coquilles, au moyen de plaques minces examinées en lumière polarisée, et de spectres de Debye et Scherrer, montre chez un certain nombre de *Muricidæ*, outre l'ostracum aragonitique typique, un cortex calcitique externe, dont la présence est un caractère générique. Ce cortex, assez fréquent chez les *Purpurinæ* et *Rapaninæ*, est plus rare chez les *Muricinæ*, où on le trouve dans les genres purpuroïdes, et chez les *Trophoninæ*, où il s'observe dans les genres à espèces de grande taille.

1. La structure microscopique de la coquille des Gastéropodes est assez différente de celle des Lamellibranches, contrairement à ce qui est dit dans de nombreux Traités de Zoologie, même récents, pour justifier une étude détaillée. Parmi les Prosobranches, on trouve même des microstructures fort différentes chez les Archéogastropodes, d'une part, les Méso- et Néogastropodes, d'autre part. Des études encyclopédiques de ces structures ont été faites par W. Carpenter [(1), (2)], Bøggild (3) et L. Cayeux (4). Dans l'ensemble, une microarchitecture identique se trouve dans la plupart des groupes de Méso- et Néogastropodes, dont la coquille est entièrement aragonitique; elle a été très tôt décrite par de Bournon (5) et Gray (6), et l'on y a peu ajouté depuis. Toutefois, Rose (7) et Sorby (8) montraient que cette structure n'était pas générale, certaines espèces présentant une zone calcitique externe. Bøggild (*loc. cit.*) précisait que ce phénomène s'observait chez les *Janthinidæ*, *Scalaridæ*, *Littorinidæ*, *Fusidæ* et *Purpuridæ*. C'est sur ce dernier groupe (au sens large du terme) qu'a porté mon étude, dont les premiers résultats ont fait l'objet d'une précédente communication (9).

2. *Méthode d'étude.* — Carpenter (*loc. cit.*) a prouvé par ses observations que la microstructure était *qualitativement* la même en tout point d'un individu, et chez tous les individus d'une espèce, dont *un seul spécimen est donc représentatif*; des différences, *quantitatives seulement*, dans le rapport d'épaisseur des diverses couches, interviennent en fonction de la taille des individus, de leur état physiologique, de la teneur en calcium et de la température de leur milieu de vie.

Dans chaque espèce, un spécimen (et si possible deux pour confirmation) a été étudié. Des lames minces, soit perpendiculaires aux lignes de croissance (coupes longitudinales) soit parallèles à ces lignes (coupes transversales) ont été confectionnées. Ces lames ont été examinées sur toute leur surface en lumière polarisée.

La couche aragonitique présente en général trois strates. Ces strates sont formées de feuillets, perpendiculaires aux surfaces interne et externe de la coquille, et perpendiculaires entre eux d'une strate à l'autre. Dans les

feuillets, on aperçoit des sortes de prismes obliques, faisant dans deux feuillets successifs un angle de 105° environ. Les lames minces ayant en général une épaisseur telle que plusieurs feuillets s'y trouvent superposés, les strates vues par leur face prennent un aspect « en grillage » tout à fait caractéristique. Dans les strates, où les feuillets sont vus de champ, ils apparaissent comme des prismes réguliers. L'aragonite étant microcristalline, les strates présentent de brillantes couleurs d'interférences, où dominent les verts et les rouges. La calcite, elle, est cristallisée en grains notablement plus gros, donnant, au microscope polarisant. des zones de contour irrégulier, à extinction franche. La biréfringence élevée de la calcite la met d'emblée dans les blancs d'ordre supérieur. Aucune couleur d'interférence n'y apparaît donc. Une zone sombre, sans doute due à une accumulation de conchioline, sépare de façon très nette les couches aragonitique interne et calcitique externe.

Chaque fois que l'observation optique laissait supposer une couche externe (ou cortex) calcitique, celle-ci a été séparée par fraisage de son support aragonitique, conservé par ailleurs. Tous deux ont été broyés séparément, et soumis dans les mêmes conditions à l'action des rayons X, pour en obtenir un spectre de Debye et Scherrer, identifiant, formellement le minéral. Ces spectres ont toujours confirmé l'observation optique.

3. *Résultats.* — Bøggild (*loc. cit.*) n'a pas décelé que la présence de calcite avait un lien avec la systématique. Carpenter (*loc. cit.*) estimait au contraire « qu'une diversité *reconnaissable* et *constante* est un caractère, indicateur à un très haut degré, des affinités ».

Ma première Note (*loc. cit.*), tablant sur l'étude de 130 espèces, principalement prises dans les tribus des *Purpurinæ* et des *Rapaninæ*, montrait l'exactitude des vues de Carpenter, la présence du cortex calcitique étant un caractère générique (en prenant pour notion de genre celle de Wenz), pratiquement sans exception.

Cette étude a été étendue à l'ensemble de la famille des *Muricidæ* et couvre maintenant environ 350 espèces, dont une vingtaine fossiles qui nous en donnent une vue phylogénétique [10].

La tribu des *Muricinæ* semble plus pauvre que les deux tribus précédentes (*Purpurinæ* et *Rapaninæ*) en espèces calcitiques, espèces qu'on trouve surtout dans les genres purpuroïdes.

Sont entièrement aragonitique les genres : *Murex* Linné (*sensu stricto*), *Chicoreus* Montfort (y compris le genre *Torvamurex* Iredale que je ne puis en séparer), *Phyllonotus* Swainson, *Hexaplex* Perry, *Bolinus* Pusch, *Homalocantha* Mörch, *Vitularia* Swainson, *Muricanthus* Swainson, *Pteronotus* Swainson, *Urosalpinx* Stimpson, ainsi que les petits Muricidés souvent nommés à tort par les auteurs « *Ocenebra* », et répartis actuellement dans les genres *Muricopsis* Bucquoy, Dautzenber et Dollfus, *Aspella* Mörch, *Ocinebrina* Jousseaume; il en est probablement de même du genre *Favartia* Jousseaume.

Par contre, nous trouvons un cortex calcitique dans les genres : *Ocenebra* (Leach) Gray (*sensu stricto*), *Cerostoma* Conrad (y compris le « genre » *Ocinebrellus* Jousseaume), *Jaton* Pusch et *Maxwellia* J. L. Baily Jr.

Les *Typhis* sont sans doute tous aragonitiques, mais le petit nombre d'espèces étudiées ne permet pas d'être absolument affirmatif. Les *Eupleura* devront sans doute être scindés : en effet, les petites espèces, à varices continues d'un tour à l'autre, sont entièrement aragonitiques, mais il existe aussi des espèces plus grandes (certaines fossiles), où les varices sont décalées d'un tour à l'autre et sont calcitiques, le reste de la coquille étant aragonitique. Cette disposition discontinue de la couche calcitique paraît unique dans la famille.

Enfin, parmi les *Trophoninæ*, la calcite se trouve dans les grandes espèces appartenant aux genres *Trophon* Montfort, (*sensu stricto*) austral, et *Austrotrophon* Dall, des côtes Pacifiques de l'Amérique du Nord, alors que les petites espèces, tant australes que boréales, sont aragonitiques; toutefois, la difficulté de se procurer des échantillons empêche encore de porter un jugement définitif sur la systématique de ce groupe. Il n'y a rien à changer aux résultats donnés dans ma première Note (*loc. cit.*) concernant les *Purpurinæ* et les *Rapaninæ*.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) W. Carpentier, *Rep. Brit. Assoc. Adv. Sc.*, 14e rapport, 1845, p. 1.

(2) W. Carpentier, *Rep. Brit. Assoc. Adv. Sc.*, 17e rapport, 1848, p. 93.

(3) Bøggild, *Kong. Danske Vidensk. Selks. Skrif.*, Copenhague, 9e série, 2, 1930, p. 235.

(4) L. Cayeux, *Introduction à l'étude pétrographique des roches sédimentaires*, 1916.

(5) de Bournon, *Traité de Minéralogie, étude de la chaux carbonatée*, Londres, 1808.

(6) Gray, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 123, 1833, p. 789.

(7) Rose, *Abh. könig▒. Akad. Wiss.*, Berlin, 5e série, 46, (1), 1858, p. 63.

(8) Sorby, *Proc. Geol. Soc.*, in *Quart. J. Geol. Soc. London*, 35, 1879, p. 56.

(9) Petitjean, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2245.

(10) Les résultats obtenus confirment entièrement, en les étendant, les conclusions de ma première Note.

(*Laboratoire de Biologie animale P. C. B.*, 12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

ZOOLOGIE. — *Une anomalie sexuelle chez* Polydesmus angustus *Latzel* (Myriapoda, Diplopoda). Note (*) de M. **François Sahli**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Description d'un *Polydesmus angustus*, mâle de par son tractus génital et ses gonopodes, porteur également de caractères femelles (vulves notamment).

Le cas d'un Diplopode possédant un tractus génital du type mâle et présentant simultanément des gonopodes et des vulves, donc des caractères externes mâles et femelles, n'a jamais encore, à notre connaissance, été décrit, tel sera donc l'objet de cette Note.

Il s'agit d'un exemplaire récolté le 18 mars 1962 dans la forêt de Citeaux en Côte-d'Or. Il possède 20 segments et, par conséquent, se trouve au stade adulte, les Polydesmoïdes adultes ayant un nombre constant de segments.

Il présente des gonopodes normalement constitués et parfaitement développés; nous avons ainsi pu déterminer avec certitude l'animal comme étant un *Polydesmus angustus* Latzel, 1884, espèce très courante. Les gonopodes sont en tous points semblables à ceux d'un mâle adulte de cette espèce et il n'y a donc pas lieu d'insister sur ces organes.

Notre exemplaire possède également une paire de vulves. Elles sont superficielles et non invaginées comme chez les femelles normales au repos (l'évagination n'ayant lieu que lorsque la vulve devient turgescente); cela cela tient au fait que, sur notre individu, chaque vulve est anormalement coalescente par sa base à la patte respective de la seconde paire, ce qui exclut toute possibilité d'invagination. La zone de soudure est masquée du côté externe par une aire brun noir, analogue à celle de cicatrisation qu'offre par exemple un appendice après une blessure naturelle ou expérimentale.

Les dimensions de ces vulves sont légèrement inférieures à celles de femelles adultes normales, et de loin supérieures à celles des ébauches que présentent les femelles préadultes. Bien qu'anormales, on peut y reconnaître les constituants suivants (*fig.* 1 et 2) : bourse avec valves sclérifiées, cimier prolongé par une crête, dents épineuses, gorgerin (selon la terminologie de H. W. Brolemann). L'examen à la loupe binoculaire s'est cependant révélé insuffisant pour permettre de se prononcer avec certitude sur la manière dont communique le tractus génital avec l'extérieur [1] et sur la présence ou l'absence d'un opercule, d'autant plus que la région devant correspondre à cette formation est masquée par la plage indurée brun noir précitée.

Chaque vulve semble avoir subi une torsion, de sorte que le cimier se trouve plus incliné sur le plan sagittal que chez les sujets normaux.

Par rapport à ceux-ci on notera aussi que les dents épineuses sont moins denses et disposées moins régulièrement.

Un examen comparatif montre qu'on a affaire à des vulves différenciées et non comparables aux ébauches que présentent les femelles préadultes à 19 segments.

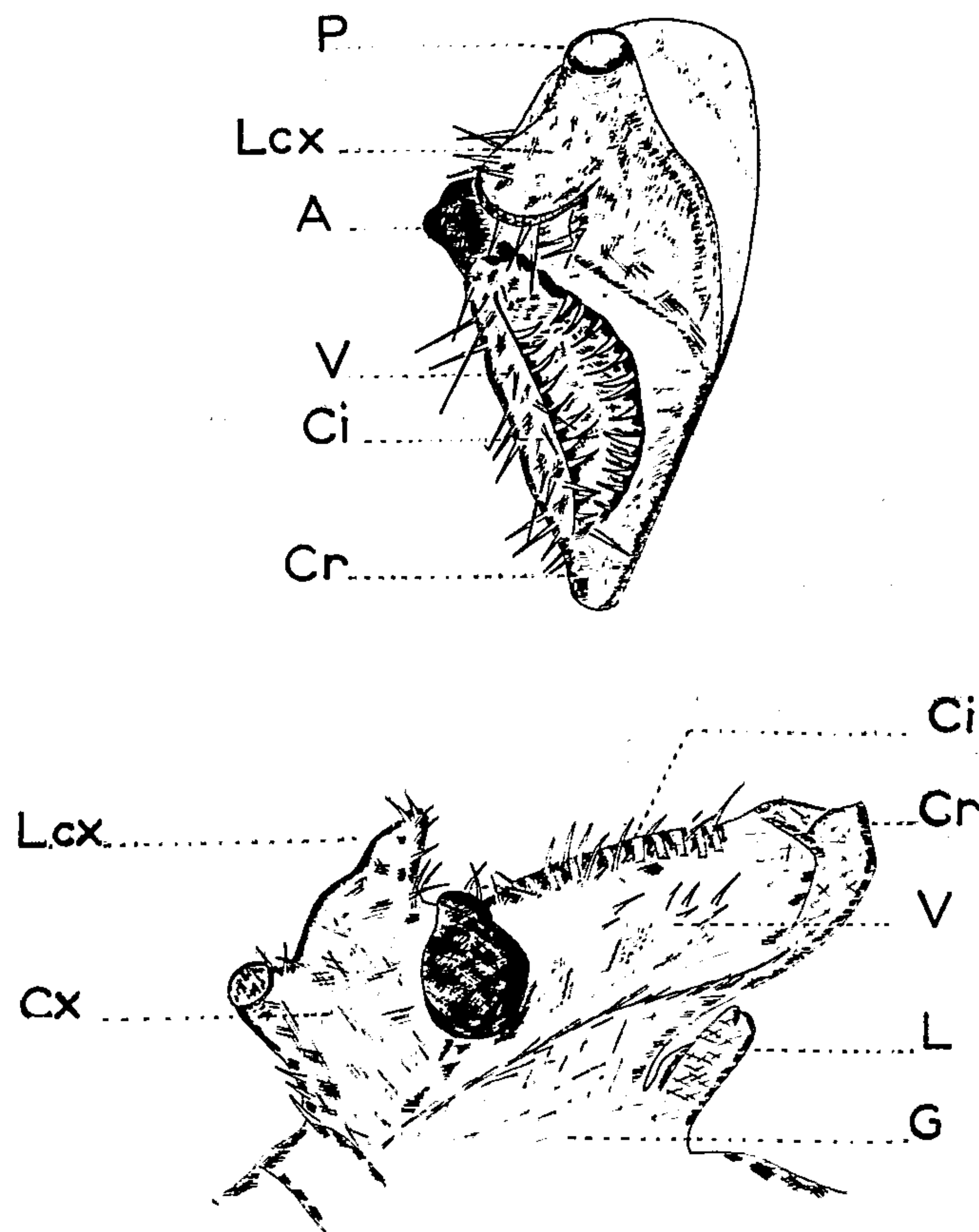


Fig. 1 et 2. — *Polydesmus angustus* Latz. anormal. Vulve vue respectivement par la face supérieure et de profil. A, aire indurée brun noir; Ci, cimier; Cr, crête du cimier; Cx, coxa; G, gorgerin; L, lame post-vulvaire; Lcx, lame coxale; P, patte de la deuxième paire sectionnée; V, valve sclérifiée.

On soulignera un autre caractère femelle, à savoir la présence d'une paire de lames sternales post-vulvaires sur le deuxième segment pédifère, présentant le même degré de développement que chez les adultes normaux.

Tous les Diplopodes sexuellement anormaux décrits [*voir* J. Balazuc et O. Schubart ([2])] et *dont la morphologie interne a été précisée*, se présentent sous la forme d'individus possédant, d'une part, un tractus génital du type femelle (ovaire contenant des œufs), d'autre part :

— ou bien deux (ou un) gonopodes plus ou moins bien différenciés, coexistant avec : soit un pénis [*Tachypodoiulus albipes* de K. W. Verhoeff ([3]) et de F. Sahli ([4])], soit deux vulves [*Euryurus tænia* de J. Carl ([5]), *Ophyiulus fallax* de W. Bigler ([6]), *Cooroophilus monstruosus* de J. Carl ([7]), *Tachy-*

podoiulus albipes de F. Sahli ([4])], soit un manchon (pénien ?) et une seule vulve (F. Sahli, inédit);

— ou bien en l'absence de gonopodes ou d'ébauches reconnaissables comme tels, d'autres caractères mâles coexistant avec la présence de vulves [*Schizophyllum sabulosum* de F. Sahli ([8]), où ces caractères portent sur la première paire de pattes, les orifices des glandes coxales et les stipes mandibulaires].

A l'inverse de ces individus, le *Polydesmus angustus* ici décrit est phénotypiquement mâle de par son tractus génital et ses gonopodes et il est de plus porteur de caractères femelles, d'ailleurs relativement bien développés ([9]).

(*) Séance du 14 janvier 1963.

([1]) Nous en reparlerons dans un travail d'ensemble sur les anomalies sexuelles chez les Diplopodes.

([2]) *Année biol.*, 4e série, 1, 1962, p. 145-174.

([3]) *Zool. Anz.*, 35, 1910, p. 733-735.

([4]) *Ann. Univ. Sarav. Sc.*, 5, 1956, p. 53-64.

([5]) *Arch. Sc. phys. nat. Genève*, 31, 1911, p. 564.

([6]) *Festschr. Zschokke, Basel*, 7, 1920, p. 1-14.

([7]) *Rev. suisse zool.*, 39, 1932, p. 411-529.

([8]) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 83, 1958, p. 211-213.

([9]) Contrairement à notre *P. angustus*, le *P. inconstans* de J. Chalande possède des gonopodes moins développés que les vulves (nature du tractus génital non précisée).

(*Laboratoire de Biologie animale et générale,*
Faculté des Sciences, Dijon.)

PROTISTOLOGIE. — *Les modalités de la multiplication des éléments cellulaires dans les kystes de la Sarcosporidie du Mouton* (Sarcocystis tenella *Railliet*, 1886). Note (*) de M. **Jean Senaud**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Malgré les nombreuses descriptions morphologiques de Sarcosporidies, les observations sur le mode de division des éléments cellulaires dans le kyste restent très fragmentaires : Alexeieff (1913) (1), Crawley (1916) (2), Babudieri (1932) (3) ont donné des descriptions sommaires de phénomènes « de bipartition des spores » et récemment, Ludvik (1958) (4) a décrit une division longitudinale de la spore chez *Sarcocystis tenella*.

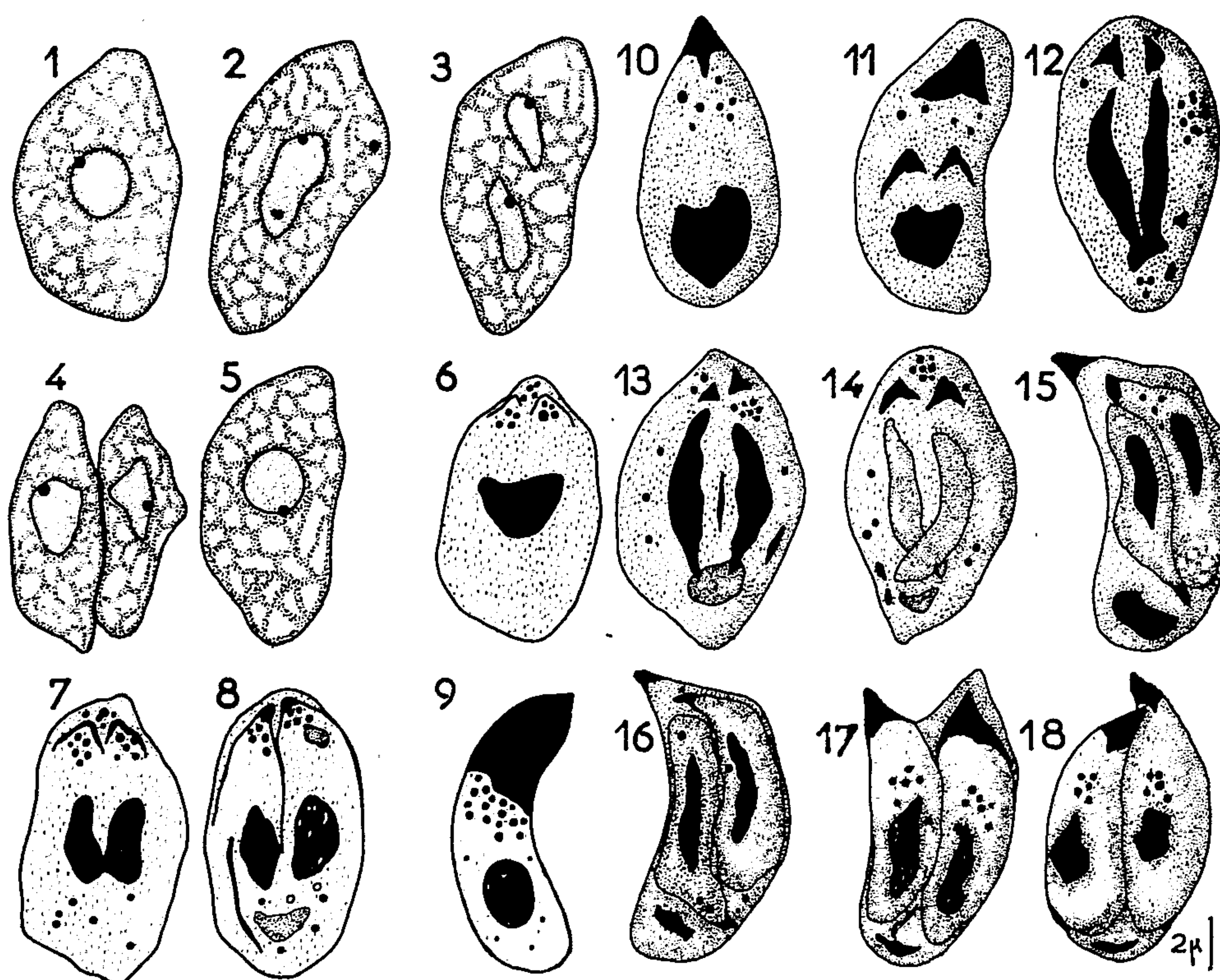
Des recherches au microscope photonique, sur frottis et coupes, confirmées et complétées par des clichés, pris au microscope électronique, de coupes ultrafines, nous ont permis de mettre en évidence deux types différents de division dans les éléments cellulaires intrakystiques de la Sarcosporidie du Mouton.

1. Scissiparité vraie des cellules mères (*fig.* 1 à 5). — Ces cellules, globuleuses ou plus ou moins prismatiques, à cytoplasme très vacuolaire, pourvu d'un noyau ovoïde ayant un gros nucléole, le plus souvent accolé à la membrane nucléaire, sont serrées les unes contre les autres dans les loges périphériques, proches de l'enveloppe kystique. Elles se divisent de façon *apparemment* très simple. Le noyau s'étire en un haltère dont les deux extrémités contiennent alors un nucléole. Après rupture de la barre de liaison, les noyaux fils, aux contours irréguliers, s'écartent l'un de l'autre et de profondes invaginations de la membrane cytoplasmique isolent de nouvelles cellules mères, de taille et de forme identiques à celles de la cellule initiale. De tels processus, qui pourraient, semble-t-il, aboutir même à la production simultanée de plus de deux cellules, ont été observés dans des kystes de taille très variable (0,5 à 8 mm de diamètre). On peut donc considérer que ce phénomène se répète de nombreuses fois, permettant ainsi l'accroissement du kyste et produisant des cellules mères, toujours de même type, de 2e, 3e, $n^{ième}$ générations.

2. Endodyogenèse. — A. *Endodyogenèse dans les cellules mères de* $n^{ième}$ *génération* (*fig.* 5 à 9). — Ces cellules mères de $n^{ième}$ génération, de situation plus interne dans le kyste que les précédentes, subissent un type différent de division. Le noyau devient d'abord plus chromatique, puis s'étire en un croissant qui prend rapidement une forme en fer à cheval. En même temps que la cellule s'allonge parallèlement aux branches du noyau, deux organites en forme de V renversé (= ébauches des conoïdes), d'abord peu denses, accompagnés de granules très chromatiques, apparaissent au-dessus des extrémités de celui-ci. Il s'amincit et se rompt en un point,

peut-être en deux, donnant ainsi deux noyaux et un résidu nucléaire plus ou moins abondant.

Des membranes cytoplasmiques, partant de la région des conoïdes, se prolongent postérieurement jusqu'à isoler à l'intérieur de la cellule mère deux cellules filles ou endozoïtes de première génération. Chacun d'eux, en forme de banane, comprend une partie antérieure, très fortement colorable à l'hématoxyline, une zone moyenne, riche en granules deutoplasmiques, et une région postérieure occupée par le noyau avec son gros nucléole.



B. *Endodyogenèse dans les endozoïtes* (*fig.* 9 à 18). — Les cellules ainsi formées s'élargissent, deviennent globuleuses; leur partie antérieure régresse, tandis que les réserves deutoplasmiques diminuent, sans toutefois disparaître entièrement. Une succession de processus analogues à ceux de l'endodyogenèse dans les cellules mères de $n^{\text{ième}}$ génération, aboutit à la formation de deux endozoïtes de deuxième, puis de troisième et $n^{\text{ième}}$ générations. Dans certains cas, nous avons remarqué que les deux cellules sœurs étaient disposées tête bêche à l'intérieur de la cellule initiale. Après avoir fait hernie par leur pointes à l'extérieur, les cellules se libèrent. Ce processus d'endodyogenèse se reproduit un grand nombre de fois, de telles divisions ayant été rencontrées dans la majorité des régions de kystes de toutes tailles.

Dans les « spores » où Ludvik voit une simple division par scission longitudinale, nous observons, en fait, une reconstitution préalable complète de deux cellules à l'intérieur de la cellule mère. Ce processus est alors identique à celui décrit par Goldmann, Carver et Sulzer (1958) (5) et Gavin, Wanko, Jacobs (1962) (6) sous le nom « d'endodyogeny », dans la division des Toxoplasmes. Cette similitude, dans les processus particuliers de la multiplication, permet donc de considérer avec quelque raison, comme le fait Lévine (1961) (7), le rapprochement systématique des Sarcosporidies et des Toxoplasmes.

(*) Séance du 14 janvier 1963.
(1) *Arch. Zool. Exp. et Gén.*, 51, 1913, p. 521.
(2) *Proc. Acad. Nat. Sc. Philadelphia*, 68, 1916, p. 2.
(3) *Arch. Protistenk.*, 76, 1932, p. 421.
(4) *Zentr. Bakt. Par. Inf. Hyg.*, 172, nos 3-4, 1958, p. 330.
(5) *J. Parasitol.*, 44, 1958, p. 161.
(6) *J. Protozool.*, 9 (2), 1962, p. 222.
(7) *J. Protozool.*, 8 (4), 1961, p. 442.

(*Centre de Biologie cellulaire, Faculté des Sciences, 1, avenue Vercingétorix, Clermont-Ferrand.*)

PHYSIOLOGIE. — *Nécessité de la présence du coenzyme* A *pour une action immédiate de la thyroxine sur la respiration du tissu hépatique* in vitro. Note de Mlle **Arlette Jacob**, présentée par M. Robert Courrier.

La thyroxine ajoutée au milieu de Tyrode glucosé, est sans action sur la respiration de coupes du tissu hépatique prélevé sur des rats âgés, ou nourris avec un régime déficient en pantothénate et niacinamide. Cette inactivité de l'hormone est due à une teneur basse du foie en coenzyme A (CoA), coenzyme indispensable à l'action immédiate de la thyroxine sur les oxydations.

Dans des publications précédentes [(1), (2)], nous avons montré que la thyroxine (T_4), ajoutée au milieu de Tyrode glucosé, peut augmenter sans temps de latence la respiration des coupes de tissu hépatique prélevé sur des rats soumis au régime standard X_0 de Le Breton (3), riche en vitamines, et bien équilibré. En revanche, les expériences faites sur des coupes de foie d'animaux ayant ingéré un régime hypoprotéique montrent que l'hormone est sans action, alors que l'acide tétraiodothyroacétique (T_4A) augmente la respiration des coupes de ces foies, ce qu'on interprète par le fait que T_4A est un stade intermédiaire, indispensable, de l'activation de l'hormone. Cependant, le tissu hépatique d'animaux nourris à certains régimes déficients demeure insensible et à T_4 et à T_4A, indiquant qu'un autre facteur est également nécessaire à l'action de T_4 sur les oxydations.

Des expériences antérieures [(4), (5)] nous amenaient à penser que CoA joue également un rôle important dans ce phénomène. Aussi avons-nous examiné l'action de T_4 sur la respiration du foie, en fonction de la teneur de ce tissu en CoA. Il est en effet très facile d'agir sur cette teneur en faisant varier les quantités de pantothénate et de niacinamide ingérées par l'animal, ainsi que l'ont montré de nombreux auteurs [(6), (7), (8)].

Nous relatons ci-dessous les expériences concernant l'intervention du CoA dans l'action immédiate de T_4.

Conditions expérimentales. — Les animaux reçoivent dès le sevrage (3 semaines) un régime HV, ne différant du régime témoin X_0 que par la seule suppression du pantothénate et de la niacinamide. On ne prélève les foies de ces rats, pour examiner l'action de T_4 sur la respiration, qu'après 10 semaines d'ingestion du régime, car la teneur minimale du foie en CoA n'est atteinte qu'après ce temps. D'autre part, nous avons établi que le foie des rats n'est sensible à l'hormone qu'à partir de l'âge de 3 mois (5).

Les mesures de respiration se font sur coupes, selon la technique de Warburg, dans les conditions expérimentales définies précédemment (1).

Résultats. — Le tableau I montre que l'action de T_4, encore nette après 2 mois du régime carencé, diminue considérablement après 3, 4 et 5 mois d'ingestion. En outre, l'augmentation des oxydations, lorsqu'elle

a lieu, est généralemnt plus élevée pour une concentration en T_4 de 1.10^{-9} g/ml qu'avec celle de 1.10^{-5} g/ml. Ceci s'explique par l'effet toxique de la thyroxine après sa transformation en acide tétraiodothyroacétique, lorsque celui-ci se trouve en quantité supérieure à celle susceptible d'être utilisée. Cette toxicité de T_4A a été observée dès 1953 par Thibault et Pitt-Rivers ([9]).

TABLEAU I.

Action de T_4 *sur la respiration du tissu hépatique de rats soumis au régime* HV *dès le sevrage.*

Rat.	Durée du régime (mois).	Témoin sans T_4. — Q_{O_2}.	3.10^{-9} g T_4. Q_{O_2}.	3.10^{-9} g T_4. Δ %.	3.10^{-5} g T_4. Q_{O_2}.	3.10^{-5} g T_4. Δ %.
138	2	2,66	2,98	+12	3,11	+17
133	2	2,09	2,69	+31	2,43	+18
151	2	2,42	2,89	+19	2,41	0
134	3	2,67	2,67	0	2,80	+ 5
152	3	2,87	3,28	+15	3,18	+11
126	3	2,62	2,95	+12	2,83	+ 8
143	3	3,05	3,13	+ 3	3,12	+ 2
154	4	2,71	2,67	— 1	3,07	+13
155	4	2,73	3,05	+12	3,02	+11
136	4	2,57	2,87	+12	2,67	+ 4
157	4	2,44	2,60	+ 6	2,50	+ 2
147	5	2,34	–	–	2,63	+12
153	5	2,61	–	–	2,70	+ 3
145	5	2,38	–	–	2,38	0
159	5	2,54	–	–	2,89	+14
Moyenne		2,58 ± 0,06	2,89 ± 0,06	+11	2,78 ± 0,07	+ 8

Les Q_{O_2} sont exprimés en microlitres de O_2 par milligramme de tissu sec par 20 mn.

La déficience vitaminique entraînant une chute de la teneur en CoA et simultanément une diminution de l'action hormonale sur les oxydations, nous sommes conduit à accorder au CoA un rôle important dans l'activation de T_4.

Discussion. — Puisqu'un abaissement de la teneur du tissu hépatique en CoA entraîne une moindre action de T_4 sur la respiration, un retour vers les teneurs normales en coenzyme devrait s'accompagner d'une augmentation de l'action de la thyroxine sur la respiration.

Quelques rats nourris au régime HV depuis 5 mois, ayant donc un foie peu ou pas sensible à T_4, ont été soumis au régime X_0 durant 2 semaines. Ces expériences, consignées dans le tableau II, montrent que les foies de ces animaux redeviennent sensibles à la faible dose de T_4, par suite de l'augmentation de la teneur du foie en CoA.

D'autre part, chez les rats âgés de 14 mois, la teneur du foie en CoA est diminuée par suite d'une baisse en certaines vitamines, particulièrement en pantothénate et niacinamide, ainsi que l'a montré Oeriu ([10]).

TABLEAU II.

Action de T_4 sur la respiration du tissu hépatique de rats soumis aux régimes HV, *puis* X_0.

Rat.	Régime.	Sans T_4. — Q_{O_2}.	3.10^{-5} g T_4. Q_{O_2}.	3.10^{-5} g T_4. Δ %.	3.10^{-9} g T_4. Q_{O_2}.	3.10^{-9} g T_4. Δ %.
143..........	HV	3,05	3,12	+ 2	3,13	+ 3
134..........	HV	2,71	3,07	+13	2,67	— 1
136..........	HV	2,57	2,67	+ 4	2,87	+12
137..........	HV	2,44	2,50	+ 2	2,60	+ 6
149..........	HV-X_0 (*)	2,57	2,62	+ 2	2,72	+ 6
160..........	HV-X_0	2,37	3,06	+29	2,82	+19
141..........	HV-X_0	2,83	3,06	+ 8	3,38	+19
138..........	HV-X_0	2,38	2,54	+ 7	3,12	+31

Les Q_{O_2} sont exprimés en microlitres de O_2 par milligramme de tissu sec par 20 mn.

(*) Les rats sont nourris au régime HV durant 5 mois, puis au régime X_0 durant 15 jours.

TABLEAU III.

Influence de l'injection de pantothénate de calcium sur l'action de T_4 *sur la respiration du tissu hépatique de rats âgés.*

Rat.	Dose de pantothénate injectée.	Sans T_4. — Q_{O_2}.	3.10^{-5} g T_4. Q_{O_2}.	3.10^{-5} g T_4. Δ %.
161..........	0	2,42	2,50	+ 3
165..........	0	2,34	2,38	+ 2
200..........	0	2,23	2,34	+ 5
201..........	0	2,35	2,35	0
205..........	15 mg/100 g	2,22	2,47	+11
206..........	»	2,16	2,68	+24
207..........	»	2,13	3,10	+45
208..........	»	2,18	2,58	+18
209..........	»	1,95	2,58	+32
210..........	»	2,42	2,81	+16

Les Q_{O_2} sont exprimés en microlitres de O_2 par milligramme de tissu sec par 20 mn.

Les foies sont prélevés sur des rats âgés de 14 mois.

Le tissu hépatique de ces animaux est insensible à T_4 et à T_4A. Nous référant aux expériences de Kaplan et Olson [6], Causi [11], Le Van Hung (expériences non publiées), nous avons fait à ces rats âgés de 15 mois, une injection de pantothénate, à raison de 15 mg par 100 g de poids corporel, 2 h avant le sacrifice de l'animal. Après ce laps de temps, la teneur du foie en CoA est doublée, et la thyroxine active à nouveau la respiration du tissu hépatique (tableau III).

Conclusion. — L'ensemble de ces expériences nous permet donc d'affirmer que la présence du CoA est indispensable à l'action de la thyroxine sur les oxydations. Nous essayons de préciser le mode d'action de ce coenzyme, dans des recherches en cours.

([1]) A. JACOB, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3133.
([2]) A. JACOB, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4511.
([3]) E. LE BRETON, *Voeding*, 16, n° 4, 1955, p. 377.
([4]) E. LE BRETON et LE VAN HUNG, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1357.
([5]) A. JACOB, *Arch. Sc. Physiol.*, 1962 (sous presse).
([6]) R. E. OLSON et N. O. KAPLAN, *J. Biol. Chem.*, 175, 1948, p. 514.
([7]) M. A. WILLIAMS et B. HATA, *Arch. Biochem. Biophys.*, 80, 1959, p. 357.
([8]) E. MASCITELLI-CORIANDOLI, *Naturwiss.*, 46, 1959, p. 1932.
([9]) O. THIBAULT et R. PITT-RIVERS, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 880.
([10]) S. OERIU, 5e *Congrès Intern. Biochem.*, Moscou, 1961.
([11]) N. CAUSI, A. ROMANO et G. GALFANO, *Boll. Soc. ital. Biol. sper.*, 34, 1958, p. 1634.

(*Centre de Recherches
sur la Cellule Normale et Cancéreuse du C. N. R. S., Villejuif.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Différences du métabolisme des androgènes chez l'Homme et chez la Femme.* Note de MM. **Étienne-Émile Baulieu, Paul Robel** et **Pierre Mauvais-Jarvis**, présentée par M. Robert Courrier.

Après administration de testostérone, de Δ_4-androstènedione et de déhydroépiandrostérone radioactives à des sujets normaux, l'androstérone (A) et l'étiocholanolone (E) radioactives, sulfo- (S) et glucuroconjuguées (G) ont été mesurées dans les urines. Les rapports SE/SA, GA/SA et E/A sont inférieurs chez l'Homme, mettant en évidence une *différence du métabolisme* des hormones *selon le sexe.*

L'étiocholanolone (E) (3 α-hydroxy-17-oxo-androst-5 β-ane) et l'androstérone (A) (3 α-hydroxy-17-oxo-androst-5 α-ane) sont les métabolites principaux des androgènes sécrétés par les gonades et les corticosurrénales, c'est-à-dire de la testostérone (T) (17 β-hydroxy-3-oxo-androsta-4-ène), de l'androstènedione (Δ_4) (3,17-dioxo-androsta-4-ène), de la déhydroépiandrostérone (D) (3 β-hydroxy-17-oxo-androsta-5-ène) et du sulfate de déhydroépiandrostérone (SD) [(1), (2), (3)]. Dans les urines des sujets jeunes, normaux et ambulatoires, il y a plus de E que de A sulfoconjuguée (SE/SA $>$ 1) chez la Femme, alors que SE/SA est $<$ 1 chez l'Homme; néanmoins, dans les deux sexes, le rapport des formes glucuroconjuguées (GE/GA) est $>$ 1; les rapports GA/SA et E/A sont plus faibles chez l'Homme (4).

Le problème est de savoir si SE/SA, GA/SA et E/A sont différents parce que les précurseurs hormonaux sont différents (quantitativement et/ou qualitativement), ou parce que le *métabolisme des hormones n'est pas le même* dans les deux sexes.

Après injection intraveineuse de T-4-C^{14} (A. S. : 75 μC/mg), Δ_4-1-2-H^3 (A. S. : 35 μC/μg), D-4-C^{14} (A. S. : 15 μC/mg) et D-7 α-H^3 (A. S. : 133 μC/μg) (tableaux I et II), les urines de quatre jours ont été traitées pour séparer les stéroïdes sulfo- et glucuroconjuguées [(5), (6)] et les extraits neutres chromatographiés sur alumine avec un gradient d'élution (7). L'identité de A et E a été vérifiée par chromatographie sur papier et dilution isotopique. Les nombres du tableau I représentent les pourcentages de l'activité injectée retrouvés dans les métabolites considérés.

Les résultats (tableaux I et II) confirment nos déterminations antérieures (4) qui, mesurant les métabolites endogènes, ne pouvaient distinguer entre les précurseurs. Ils indiquent que les mêmes hormones ont un métabolisme différent chez l'Homme et chez la Femme et que rien n'oblige à faire intervenir un précurseur inconnu de E et A pour expliquer les différences de leur rapport et de leur conjugaison. Certains résultats de notre laboratoire indiquent qu'il n'existe pas de démarcation absolue entre les valeurs des différents rapports chez les hommes et chez les femmes; les résultats indiqués ici traduisent un phénomène de groupe.

Deux remarques sont à ajouter. D'une part, la conversion de SD en E et A n'est pas étudiée ici, ni celle de D chez l'Homme. D'autre part, on peut se demander si les taux de sécrétion des androgènes, plus élevés chez l'Homme que chez la Femme [1], ne sont pas en eux-mêmes la cause des

TABLEAU I.

Sexe/âge	F (1) 30.		F (2) 30.		F 19.	M 33.	
Traceur injecté.	T-C^{14}.	D-H^3.	T-C^{14}.	Δ_4-H^3.	D-C^{14}.	T-C^{14}.	Δ_4-H^3.
(μC)	0,63	4,2	1,2	14,4	0,87	2,5	14,2
SE (*)	2,20	1,5	1,8	1,3	0,58	1,05	1,10
SA (*)	1,20	0,74	0,76	0,66	0,59	3,66	3,65
GE (*)	25,2	13,0	18,0	12,1	14,3	12,7	11,7
GA (*)	16,4	8,4	10,1	8,8	3,0	7,6	8,9
SE/SA	1,8	2,0	2,4	2,0	1,0	0,3	0,3
GE/GA	1,5	1,5	1,8	1,4	4,8	1,7	1,3
GA/SA	13,8	11,4	13,3	13,3	5,1	2,1	2,4
G/S (**)	12,2	9,6	11,0	10,7	14,7	4,3	4,3
E/A	1,6	1,6	1,8	1,4	4,1	1,2	1,0

(*) *Voir* texte. (**) GE + GA/SE + SA.

TABLEAU II.

		SE/SA.	GE/GA.	GA/SA.	G/S.	E/A.
Femmes.	Dosages (*)	2,6	2,1	7,1	6,2	2,2
	Métabolites radioactifs	1,8	2,2	11,4	11,6	2,1
Hommes.	Dosages (*)	0,4	1,45	2,6	4,5	1,2
	Métabolites radioactifs	0,3	1,5	2,3	4,3	1,1

(*) Dosages de A et E endogènes dans une autre série de sujets normaux [1].

modifications du métabolisme, puisqu'il en est ainsi pour la sulfoconjugaison de D [8] et que l'administration de grosses doses de A entraîne une sulfoconjugaison relativement accrue [9]. Nous avons, chez une même femme, administré par voie per orale 100 mg de T et de D simultanément à l'injection des traceurs. Ces surchages n'entraînent pas de modifications du métabolisme des androgènes propre au sexe féminin (tableau III).

TABLEAU III [F (1), 30 ans].

Traceur injecté.	T-C^{14}.	T-C^{14}.	T-C^{14}.	D-H^3.	D-H^3.	D-H^3.
(μC)	0,63	0,35	0,68	4,2	3,5	5,1
Charge	-	T	D	-	T	D
SE/SA	1,8	2,3	2,1	2,0	2,0	1,8
GE/GA	1,5	1,5	1,2	1,5	1,2	1,3
GA/SA	13,8	13,1	14,5	11,4	11,7	12,3
G/S	12,2	10,0	10,5	9,6	8,8	10,1
E/A	1,6	1,6	1,3	1,6	1,3	1,3

La sujétion du rapport E/A aux hormones thyroïdiennes a été récemment démontrée ([10]). Dans ce travail, c'est pour la première fois une *différence du métabolisme des hormones selon le sexe* qui est mise en évidence; l'étude de son déterminisme est en cours.

([1]) R. L. VANDE WIELE, P. MACDONALD, E. GURPIDE et S. LIEBERMAN, *Recent Progress in Hormone Research*, 1962 (sous presse).

([2]) K. D. ROBERTS, R. L. VANDE WIELE et S. LIEBERMAN, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 2013.

([3]) E.-E. BAULIEU, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 233, 1958, p. 501.

([4]) P. MAUVAIS-JARVIS et E.-E. BAULIEU, *J. Clin. Invest.*, 41, 1962, p. 1670.

([5]) S. BURSTEIN et S. LIEBERMAN, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 331.

([6]) E.-E. BAULIEU, G. MICHAUD et C. CORPECHOT, *Ann. Biol. clin.*, 3-4, 1961, p. 291.

([7]) T. K. LAKSHMANAN et S. LIEBERMAN, *Arch. Biochem. Biophys.*, 53, 1954, p. 258.

([8]) P. MACDONALD, R. L. VANDE WIELE et S. LIEBERMAN, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 22, 1962, p. 1222.

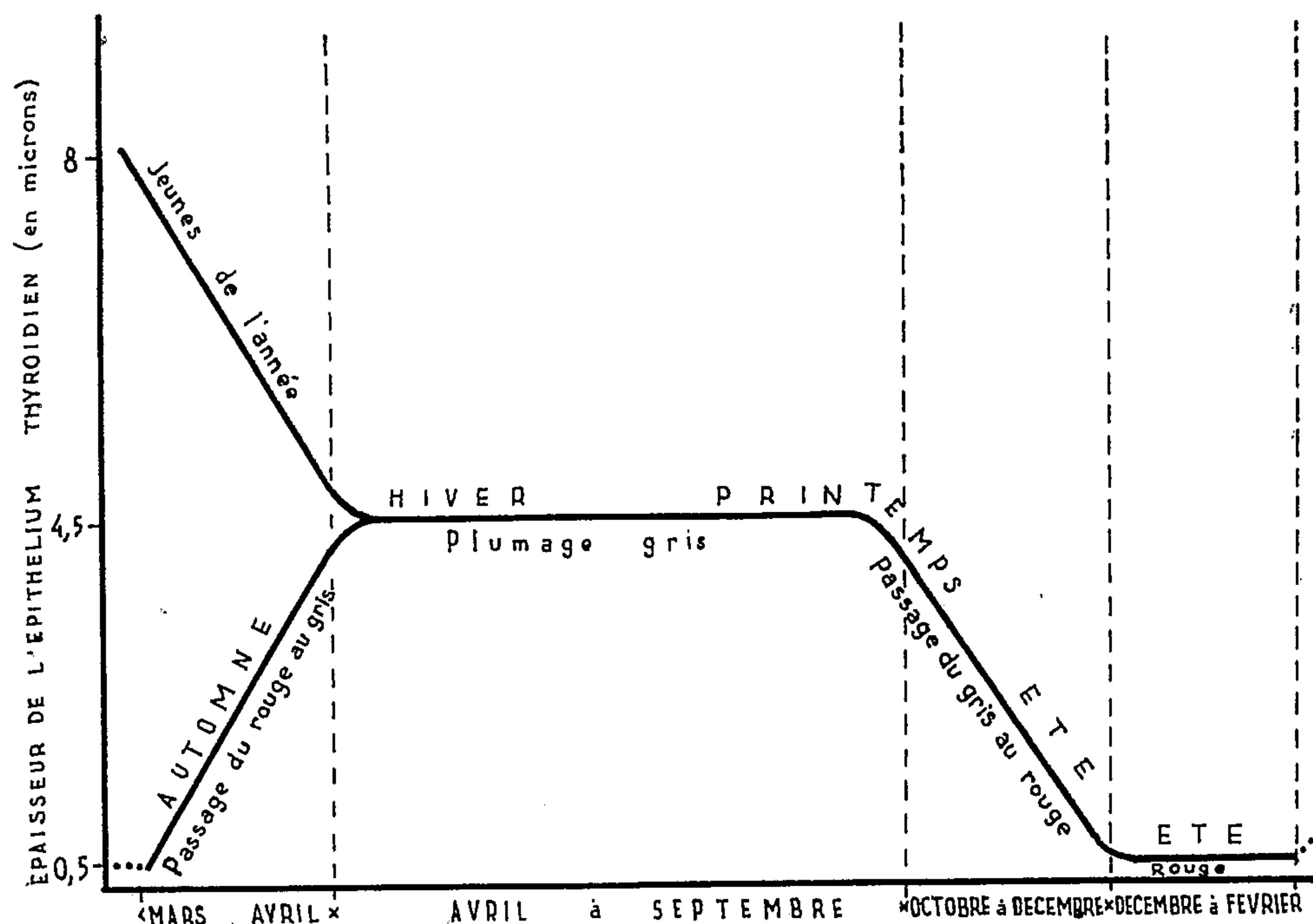
([9]) J.-J. SCHNEIDER et M. L. LEWBART, *Recent Progress in Hormone Research*, 15, 1959, p. 201.

([10]) L. HELLMAN, H.-L. BRADLOW, B. ZUMOFF, D. K. FUKUSHIMA et T.-F. GALLAGHER, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 19, 1959, p. 936.

(*Unité de Recherches sur le Métabolisme moléculaire et la Physiopathologie des stéroïdes, Faculté de Médecine, Paris.*)

BIOLOGIE. — *Variation de l'épaisseur de l'épithélium thyroïdien en rapport avec la coloration nuptiale chez le mâle du Plocéidé malgache* Foudia madagascariensis *(L.)*. Note (*) de MM. **Roland Legendre** et **Aimé Rakotondrainy**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Foudia madagascariensis (L.) est un Plocéidé endémique et extrêmement fréquent à Madagascar. Alors que le plumage de la femelle est d'un gris sombre pendant toute l'année, les mâles adultes présentent à l'époque de la reproduction (été austral-octobre à février) une brillante parure nuptiale d'un rouge sang, parure qu'ils perdent à la période de repos sexuel (hiver austral-avril à août) pendant laquelle leur plumage est semblable à celui des femelles. Sans aucun doute, ce changement de coloration est lié à de profonds bouleversements endocriniens; on sait l'importance de la fonction thyroïdienne dans la coloration du plumage des Oiseaux : aussi, nous a-t-il paru intéressant d'étudier les variations de l'épithélium thyroïdien en fonction de la coloration du plumage chez le mâle de *Foudia madagascariensis* (L.).



Cinquante-sept mâles ont été sacrifiés aux différentes époques de l'année; les thyroïdes et les testicules ont été pesés et fixés au liquide de Bouin; ces organes ont été ensuite débités en coupes sériées.

En ce qui concerne la thyroïde, les mesures de l'épaisseur de l'épithélium thyroïdien nous a donné les nombres moyens suivants : automne, 2,5 μ; hiver, 4,5 μ; printemps, 2,5 μ; été, 0,5 μ.

Le graphique ci-joint condense ces observations (graphique I). Le cycle annuel de la coloration du plumage mâle adulte de *Foudia madagascariensis* peut se condenser de la manière suivante :

a. Plumage gris : avril à septembre (fin d'automne jusqu'au début de printemps).

b. Passage du gris au rouge : octobre à décembre (printemps, été).

c. Plumage rouge : décembre à février (été).

d. Passage du rouge au gris : mars et avril (automne).

Il y a un parallélisme certain entre l'épaisseur de l'épithélium thyroïdien et la coloration du plumage mâle, la période de reproduction correspondant à l'épaisseur minimale de l'épithélium des thyroïdes.

La coloration rouge du mâle se fait progressivement sans qu'il y ait de mue, par substitution du pigment, cette substitution allant du bec à la queue de l'animal. La régression du pigment rouge se fait au sens inverse, de la queue vers le bec par substitution du pigment noir aux pigments rouges.

Un tableau permet de résumer les fluctuations de l'épaisseur de l'épithélium thyroïdien, en fonction à la fois du poids des deux testicules, et de la surface rouge du corps :

		Poids testiculaire (mg).						
		500.	400.	300.	100.	30.	5.	Inférieur à 5.
Hauteur des cellules épithéliales thyroïdiennes (μ).......		$0,50 \pm 0,04$	$2,50 \pm 0,04$	$3,50 \pm 0,04$	$3,90 \pm 0,07$	$4 \pm 0,07$	$4,50 \pm 0,20$	$5,4 \pm 0,04$
Surface de la partie rouge du corps (cm²).	1er lot...	32	20	21	16	11	1	0
	2e » ...	30	20	9	16	-	0	0
	3e » ...	30	27	27	-	-	1/4	0
	4e » ...	-	27	-	-	-	0	0
Surface de la partie rouge du corps. (Moyenne cm²).....		30 ± 2	23 ± 4	19 ± 10	16	11	Voisin de 0	0

A l'examen de ce tableau, on constate un net parallélisme entre le poids des testicules et la surface colorée en rouge du plumage, ces deux phénomènes étant inversement proportionnels à l'épaisseur de l'épithélium thyroïdien.

Des femelles sacrifiées à différentes époques de l'année montrent les mêmes variations de l'épithélium thyroïdien que les mâles, sans que chez celles-ci la coloration du plumage soit modifiée. Deux hypothèses de travail peuvent être envisagées : ou l'hormone femelle inhibe l'apparition du plumage nuptial caractéristique des mâles, ou l'hormone mâle est seule responsable de cette coloration. Des expériences ultérieures de castration de femelles permettront de choisir entre ces deux éventualités.

(*Laboratoire de Zoologie et Biologie générale de l'Université de Madagascar, Tananarive.*)

BIOLOGIE. — *Le cycle d'activité sexuelle du mâle du Lézard* Acanthodactylus erythrurus lineomaculatus. Note (*) de Mme **Noëlle Bons**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons montré [1] l'existence de deux périodes successives de ponte, pendant l'été, chez l'Acanthodactyle. Pendant la même saison, le mâle présente deux moments d'activité sexuelle intense. Existe-t-il une correspondance entre les deux phases d'activité, chez les deux sexes ? Les observations sont faites sur 115 individus mâles de taille supérieure à 64 mm, capturés entre le début de janvier et la fin d'octobre dans la région de Rabat. Nous décrivons séparément les phénomènes qui apparaissent dans le testicule, dans le canal de l'épididyme et dans le segment sexuel du rein.

Testicule. — A divers moments de l'année nous avons dénombré les différentes catégories de cellules sexuelles contenues dans les tubes séminifères. Nous les avons comptées dans des sections de tube à peu près circulaires, donc comparables entre elles. Les variations du nombre des spermatides et des spermatozoïdes sont figurées dans le graphique ci-joint.

Il apparaît clairement que le nombre total des spermatides et des spermatozoïdes atteint deux valeurs maximales, l'une vers le 15 mai et l'autre à la fin du mois de juillet. Entre ces deux périodes, le nombre de ces cellules passe par un minimum au début du mois de juin.

Sécrétions de l'épididyme. — L'activité sécrétoire des cellules épididymaires est nulle pendant l'hibernation. Au moment de la reproduction, elles élaborent deux produits différents :

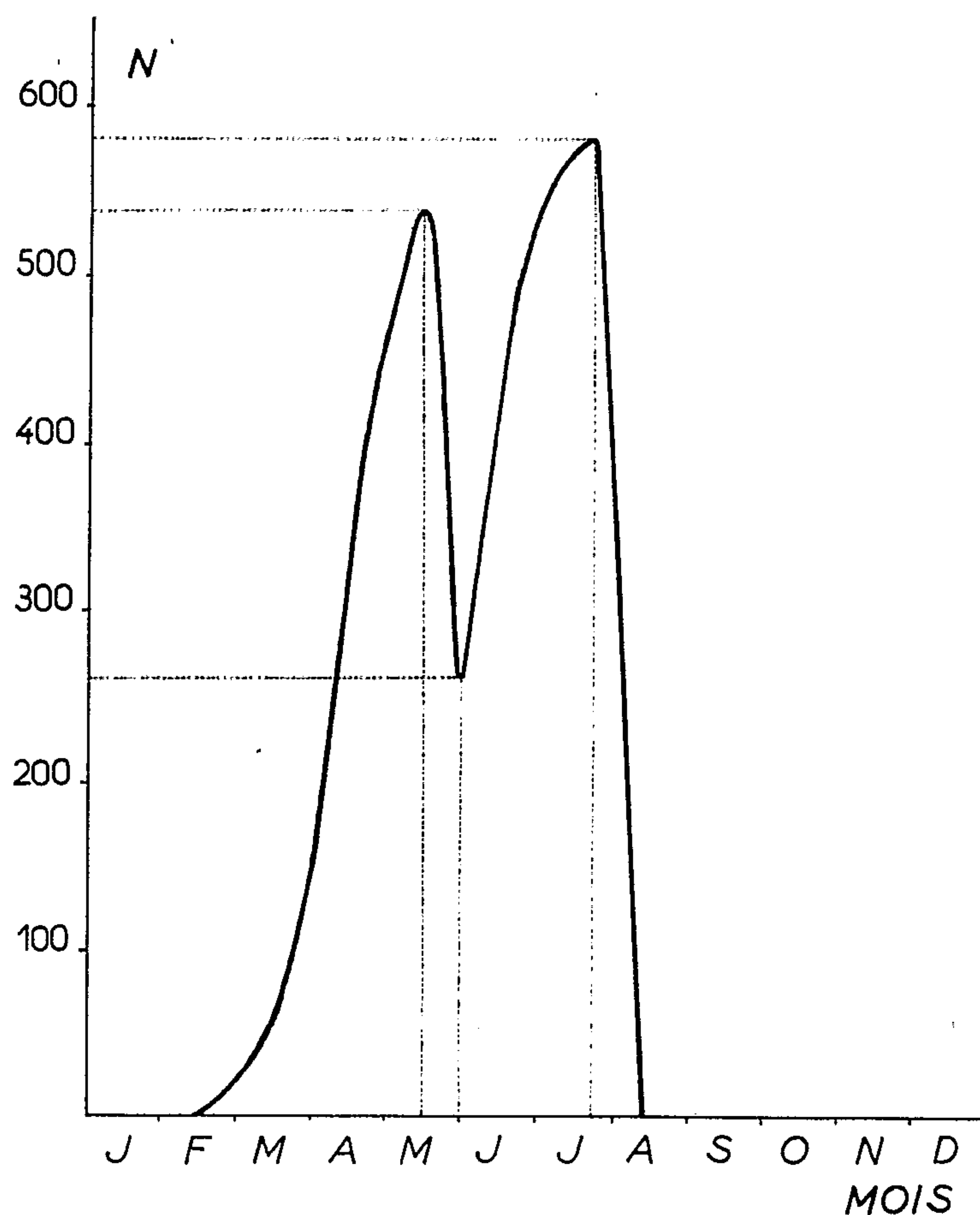
a. un produit finement granuleux que nous n'avons pas pu mettre en évidence dans les cellules, mais seulement lorsqu'il est rejeté dans la lumière du canal;

b. un produit sous forme de sphérules dont nous pouvons suivre facilement l'évolution dans la cellule. Ces sphérules apparaissent d'abord au voisinage du noyau, du côté dirigé vers la cavité du tube. Elles grossissent sur place jusqu'à atteindre un diamètre de 1 à 2 μ. Elles émigrent alors vers le pôle apical de la cellule tout en augmentant de diamètre. Celui-ci est finalement compris entre 10 et 12 μ quand ces sphérules sont rejetées dans la lumière du canal où elles se mêlent aux spermatozoïdes et à la sécrétion granuleuse.

Dès les premiers jours du mois d'avril débute la sécrétion du produit finement granuleux. Il sera présent dans l'épididyme jusqu'au début du mois d'août. Vers le début du mois de mai les cellules épithéliales commencent à élaborer une première génération de sphérules; celles-ci sont rejetées à la fin du mois de mai et au début du mois suivant. Vers le 15 juin les mêmes cellules sécrètent une deuxième génération de

sphérules qui évoluent de manière identique et sont déversées dans la lumière du canal vers la fin du mois de juillet ou le début du mois d'août.

Voies déférentes. — La variation du nombre des sphérules provenant de l'épithélium de l'épididyme ne se manifeste pas dans la lumière du canal, ni dans celle du canal déférent, où persiste pendant toute la période de reproduction (du mois de mai au 10 août) un ensemble abondant de spermatozoïdes, de sphérules et de sécrétion granuleuse.



Variations annuelles du nombre de spermatides et spermatozoïdes chez *Acanthodactylus erythrurus lineomaculatus*.

Segment sexuel du rein. — Le segment sexuel du rein sécrète du mucus pendant tout l'hiver. Au début du mois d'avril ce mucus est remplacé par un produit composé de grains sphériques de 1 à 2 μ de diamètre. Ces grains occupent, tout d'abord, la moitié apicale de la cellule. Mais, pendant le mois de mai, cette sécrétion devient très abondante et remplit les 4/5 du volume de la cellule à la fin de ce mois et au début du mois de juin. Cette sécrétion est rejetée dans la lumière du canal vers le 15 juin. Après quoi, peu de grains seulement subsistent, répartis dans la moitié apicale de la cellule qui est devenue claire. Pendant le mois de juillet une

deuxième génération de grains est édifiée et s'accumule à nouveau dans les 4/5 du volume de la cellule. Ce produit est déversé en une seule fois au début du mois d'août. Dès lors le segment sexuel du rein redevient muqueux.

En résumé : L'activité du tractus génital et du segment sexuel du rein varie pendant la reproduction. Elle présente deux maximums caractérisés par le grand nombre de spermatides et de spermatozoïdes dans le testicule, par le mûrissement et le rejet des sphérules dans la lumière du canal de l'épididyme et par l'excrétion de grains élaborés par les cellules du segment sexuel du rein. Cette activité intense s'observe à deux moments différents : l'un pendant le mois de mai, l'autre pendant le mois de juillet. Entre ces deux périodes l'activité du tractus génital et du segment sexuel du rein n'est pas nulle, mais seulement ralentie.

En comparant ce cycle avec celui de la femelle [1], nous constatons que la première ponte ovarienne des femelles âgées se produit au moment de la première phase d'activité intense du mâle, pendant le mois de mai. L'ovulation des jeunes femelles et la seconde ovulation de certaines femelles âgées ont lieu en juillet et coïncide ainsi avec le deuxième maximum d'activité du mâle. En somme, tous les mâles de taille supérieure à 64 mm présentent, en même temps que les femelles âgées (qui pondent deux fois), deux périodes de grande activité sexuelle. Il existe donc un synchronisme d'activité sexuelle chez ces individus.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) N. Bons, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 165.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Rabat.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *La greffe de capsules surrénales sous l'albuginée de la Souris.* Note de M. **Raoul-Michel May** et Mlle **Jeannine Chadefaut**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Nous avons étudié en 1938 [1] divers lieux permettant la greffe bréphoplastique de la surrénale. La chambre antérieure de l'œil est particulièrement favorable, comme l'est aussi le parenchyme rénal [Rutishauser et Guye [2]]. La moelle osseuse l'est un peu moins, mais est très supérieure au tissu sous-cutané. Nous insistions sur l'importance du tissu surrénalien accessoire chez les Rongeurs, déjà mise en valeur par Regaud [3], Lacassagne et Nyka [4].

Or, depuis 1953, Aron et ses collaborateurs [5] ont montré, chez le Cobaye, que le testicule accepte l'homogreffe de tissus hypophysaires et thyroïdien, même adultes. Pour essayer d'étendre ces expériences aux tissus surré-

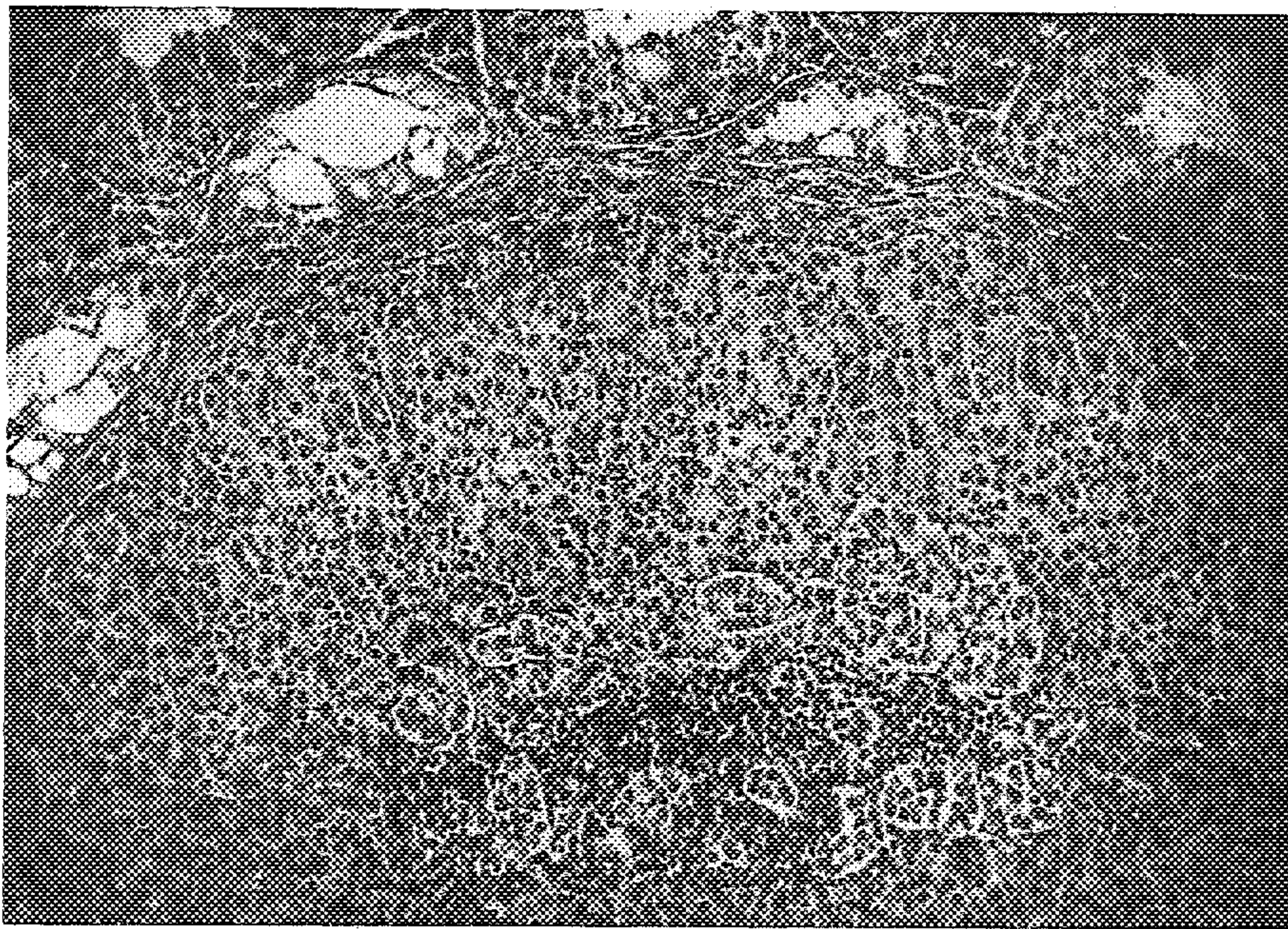


Fig. 1. — Surrénale de souriceau nouveau-né un mois après sa greffe sous l'albuginée. *De haut en bas :* canalicules testiculaires, zone glomérulaire, zone fasciculée dont les cellules sont en travées, grandes cellules claires de la zone médullaire, lymphocytes (G × 250).

naliens, nous avons implanté, non pas dans la masse des canalicules testiculaires, comme ces auteurs, mais à leur contact, sous l'albuginée, des capsules surrénales d'âges divers, dans huit cas pour chaque âge,en moyenne, chez des Souris albinos (Swiss), de même race que les donneurs, le prélèvement étant effectué en général 30 jours après la greffe.

Les surrénales provenant de souriceaux nouveau-nés prennent parfaitement. Après 30 jours de greffe la corticale présente une différenciation en deux zones seulement, glomérulaire et fasciculée, sans réticulée, alors que celle-ci existe aussi chez le nouveau-né. On observe la présence de cellules médullaires dans certains cas (*fig.* 1). A 5 jours d'âge la surrénale greffée prend encore. Mais les surrénales plus âgées, de 7, 9, 11, 15, 20, 28 et 60 jours d'âge, dégénèrent; leur dégradation, étudiée un mois après la greffe, s'observe déjà chez les implants âgés de 7 à 9 jours et devient totale déjà chez ceux âgés de 15 jours (*fig.* 2).

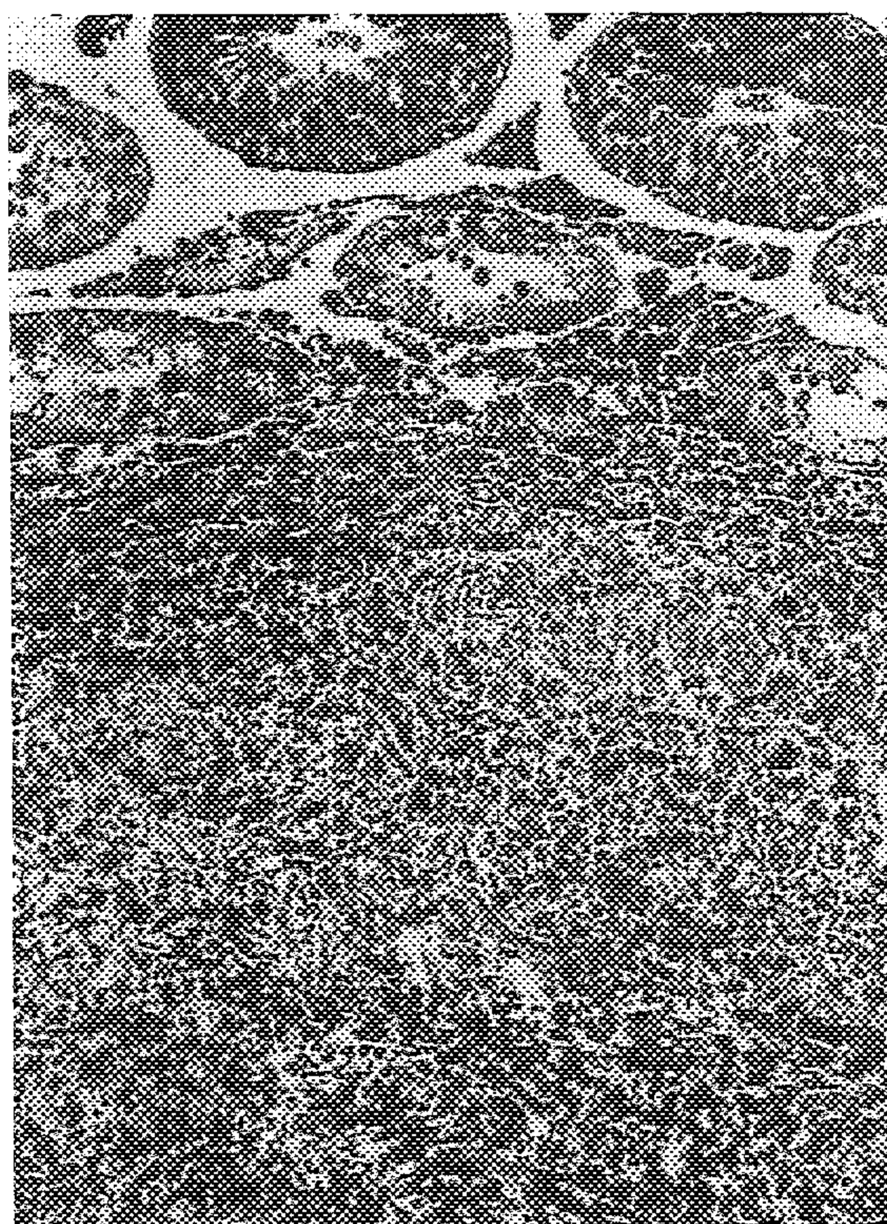


Fig. 2. — Surrénale de 20 jours d'âge après un mois de greffe sous l'albuginée. *De haut en bas* : canalicules testiculaires, surrénale dégradée (G × 180).

Tentant de supprimer cette réaction à l'homogreffe de tissus autres que ceux de nouveau-nés ou des premiers jours de la vie extra-utérine, nous avons irradié, 2 jours avant les transplantations, les sujets receveurs avec différentes doses de rayons X sous 70 kV : 385, 539, 700 ou 770 r, en irradiant l'ensemble de leur face ventrale. Nous avons toujours implanté dans ces cas des surrénales âgées de 20 jours qui, nous venons de le voir, se dégradent de façon pratiquement totale chez des porte-greffes normaux, non irradiés.

Dans aucun cas de Souris irradiées on ne retrouve, après 30 jours de greffe, les implants surrénaliens dans un état de dégradation semblable

à celui de surrénales âgées de 20 jours et implantées un même laps de temps chez des Souris non irradiées. La dose de 700 r semble la plus efficace pour préserver les surrénales implantées; ici les greffons montrent une zone glomérulaire intacte, et les cellules de la zone corticale ont l'aspect de spongiocytes organisés en travées; en aucun endroit on n'observe de lymphocytes ni de fibroblastes (*fig.* 3).

Pour déterminer si ces transplants avaient une valeur fonctionnelle, nous avons surrénalectomisé bilatéralement des Souris irradiées avec 700 r, puis greffées comme précédemment avec une surrénale âgée de 20 jours.

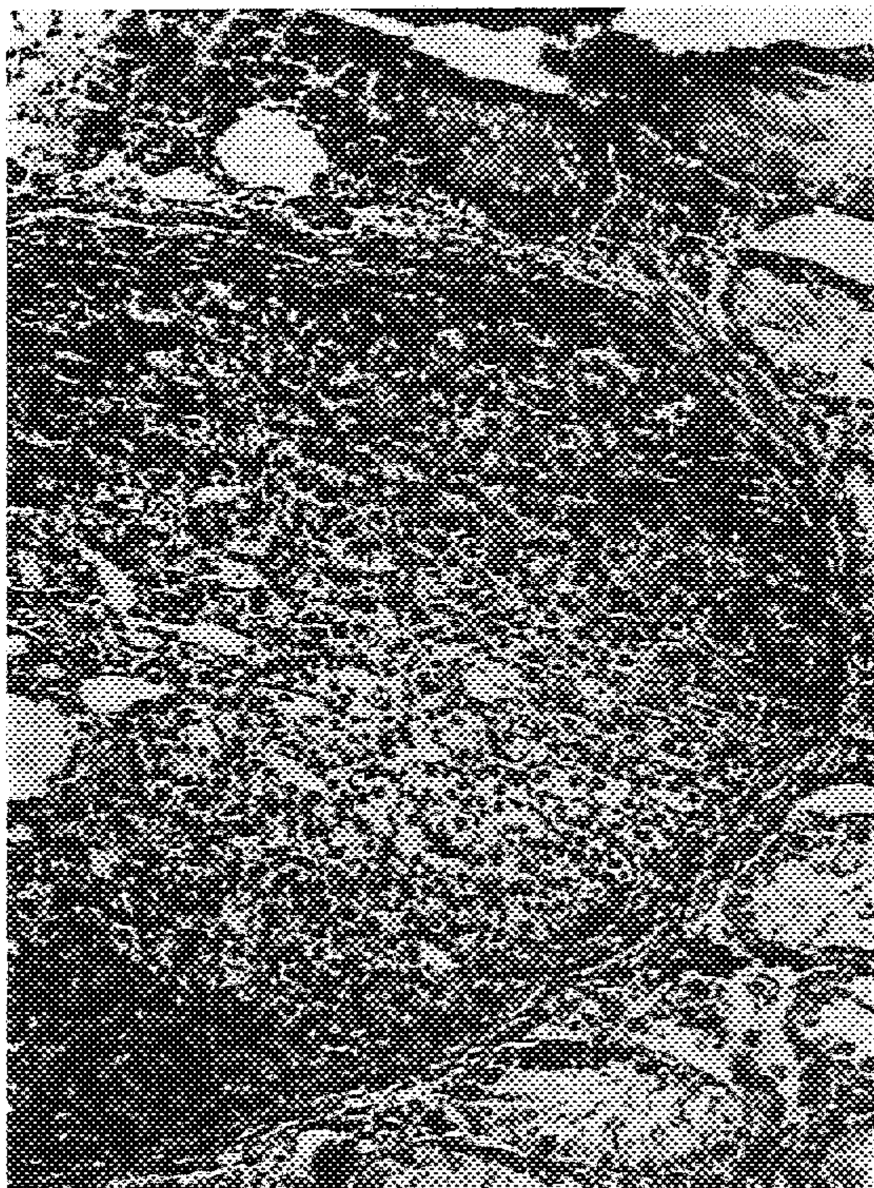


Fig. 3. — Surrénale de 20 jours d'âge après un mois de greffe sous l'albuginée d'une Souris ayant reçu 700 r de rayons X. Canalicules testiculaires autour de la surrénale. Remarquer dans celle-ci les zones glomérulaire et fasciculée (G × 300).

Ces expériences ont porté sur 88 Souris, 44 étant des témoins irradiés avec 700 r, surrénalectomisés, mais non greffés. Après 45 jours il y a eu 18,2 % de survivantes parmi les greffées, 15,9 % parmi les témoins. La greffe de surrénale ne semble donc pas augmenter de façon significative le nombre de Souris irradiées, puis surrénalectomisées qui survivent. La survie serait due, dans tous les cas, à des surrénales accessoires.

Conclusions. — Dans la greffe bréphoplastique de capsules surrénales sous l'albuginée de la Souris, la zone réticulée disparaît toujours, la médullaire souvent, mais les zones glomérulaire et fasciculée persistent.

Les surrénales agées de 7 jours au plus dégénèrent, mais il est possible d'obtenir la survie d'implants âgés de 20 jours au moyen d'une irradiation préalable du porte-greffe avec 700 r. Ces implants ne semblent pourtant pas protéger les porte-greffes contre l'effet de la surrénalectomie bilatérale.

(1) R. M. May, *Trav. Stat. Zool. de Wimereux*, 13, 1938, p. 453-458.
(2) E. Rutishauser et P. Guye, *C. R. Soc. Biol.*, 121, 1936, p. 1046-1049.
(3) C. Regaud, *C. R. Soc. Biol.*, 51, 1899, p. 469-470.
(4) A. Lacassagne et W. Nyka, *C. R. Soc. Biol.*, 118, 1935, p. 1046-1049.
(5) M. Aron et A. Petrovic, *C. R. Assoc. Anatom.*, 41e Réunion, Gênes, 84, 1954, p. 200-208.

(*Laboratoire d'Anatomie Comparée, Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

GÉNÉTIQUE. — *Dysmorphie complexe avec oligophrénie : délétion des bras courts d'un chromosome* 17-18 (1). Note (*) de MM. **Jeande Groughy, Maurice Lamy, Stéphane Thieffry, Michel Arthuis** et **Charles Salmon**, présentée par M. Robert Debré.

L'étude du caryotype d'un enfant atteint de dysmorphies complexes et d'une arriération mentale a montré la délétion des bras courts d'un chromosome 17-18, probablement le 18.

Les aberrations chromosomiques humaines portant sur les autosomes, actuellement connues, consistent, soit en un excès de matériel chromosomique (trisomies avec ou sans translocation, duplications), soit en translocations balancées ou non. Les délétions isolées de fragments chromosomiques ne sont connues que dans le cas du chromosome X [(2), (3)] et dans les clones leucémiques [(4), (5)].

Dans la présente Note, nous rapportons le premier cas de délétion autosomique, à savoir la délétion des bras courts d'un chromosome 17-18, probablement le 18. Elle a été observée chez un garçon âgé de 6 ans associant un syndrome dysmorphique complexe à une arriération mentale.

Observation clinique. — Le syndrome dysmorphique comprend : un hypertélorisme avec convergence incomplète de l'œil droit, une implantation basse des oreilles, des malformations des mains (implantation haute du pouce et incurvation du 5e) et des pieds (syndactylie des 3e et 4e orteils). La taille et le poids sont normaux (112 cm, 22 kg). Les dermatoglyphes palmaires et digitaux sont normaux. L'examen somatique est normal par ailleurs. L'arriération mentale est objectivée par une absence totale d'expression verbale et une compréhension d'un niveau de 2,5 ans.

Étude génétique. — Le père et la mère âgés respectivement de 42 et 41 ans lors de la naissance de l'enfant sont d'un niveau psychique moyen. Ils ne sont pas consanguins. La mère a eu d'un premier et d'un deuxième mariage deux et quatre enfants normaux. Du mariage actuel (le troisième) sont nés : une fille âgée de 8 ans, normale; une fille âgée de 6 ans ayant une ressemblance nette avec son frère et d'un niveau mental à la limite inférieure de la normale; le propositus; un avortement gémellaire à 3 mois; deux garçons mort-nés.

Étude cytogénétique. — L'étude de caryotype du proposant à partir de deux cultures de leucocytes (6), a montré dans 24 cellules analysées la

LÉGENDE DE LA FIGURE 1.

Chromosomes dispersés et caryotype arrangé selon la convention de Denver (1960). On notera la délétion du bras court d'un chromosome de la paire 18.

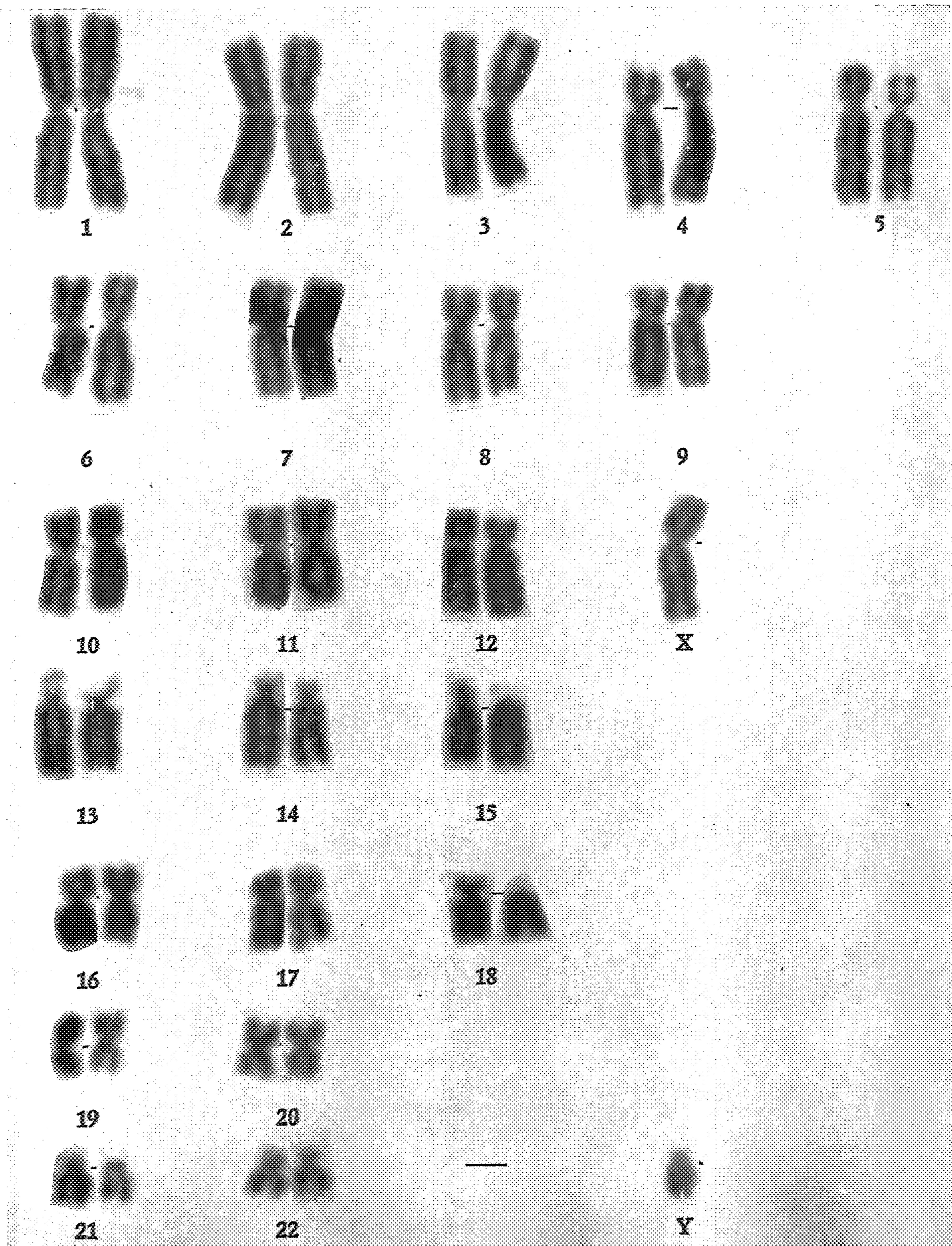


Fig. 1.

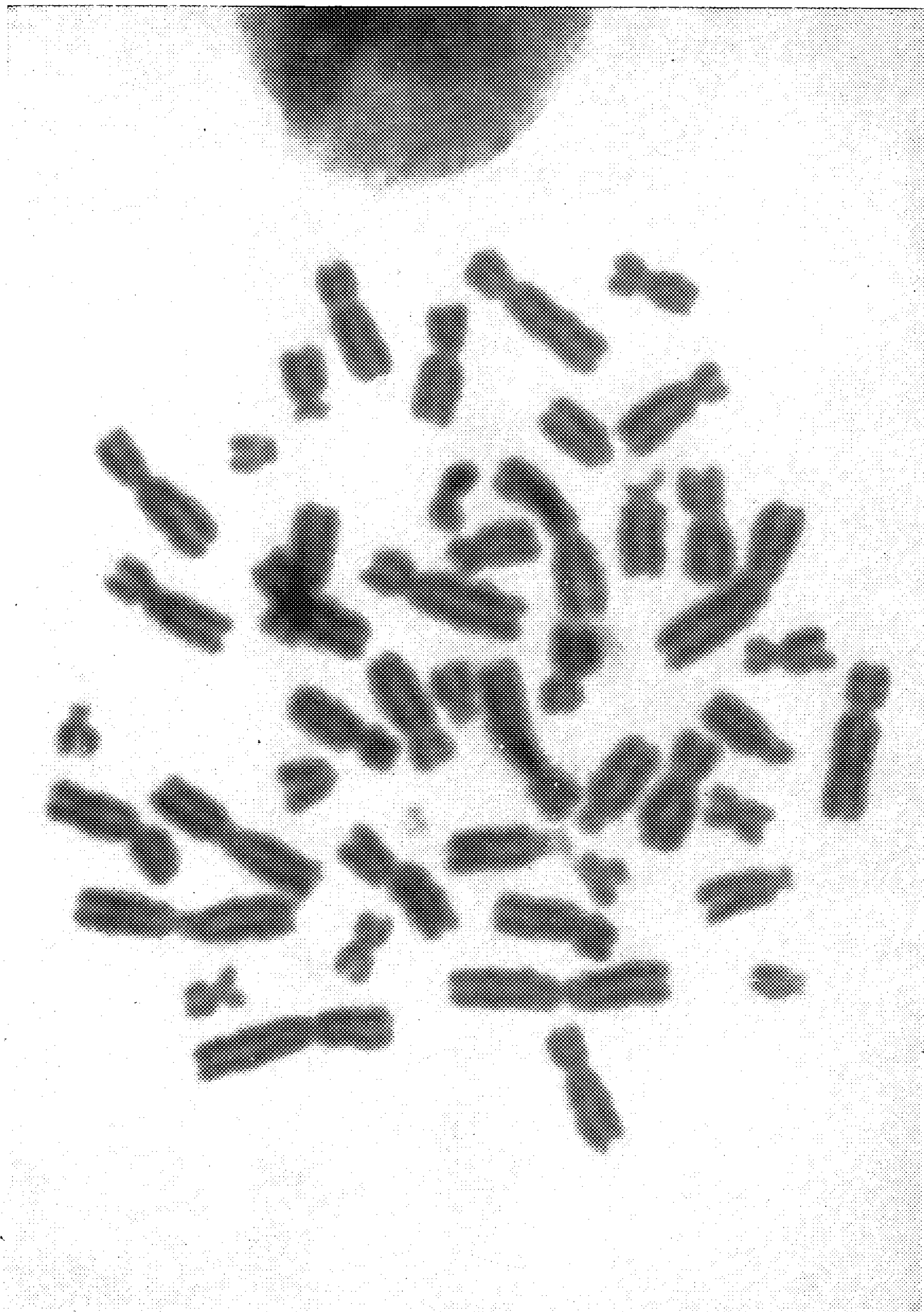


Fig. 2.

présence de 46 chromosomes et une aberration interprétée comme la délétion à l'état hétérozygote des bras courts d'un chromosome 17-18, probablement le 18 : en effet, les trois chromosomes normaux du groupe 17-18 s'apparient mieux en formant une paire de grands chromosomes et un chromosome isolé plus petit, que l'inverse (*fig.* 1).

Les caryotypes du père, de la mère et de la sœur du malade sont normaux.

Étude hématologique. — Les groupes sanguins érythrocytaires et sériques sont les suivants (Docteurs J. Moullec et C. Ropartz) :

Père : B, MsMs, P_1, CcDee, C^{w-}, K^-, k^+, Kp (a^-b^+), Le (a^+b^-), Fy (a^+), Jk (a^+b^+), Lu (a^-b^+), Gm $(a^-b^+x^-e^+)$, In_V (l^+a^+), Hp2—1, TfC.

Mère : A_1, MsNs, P_1, ccDEe, C^{w-}, K^-, k^+, Kp (a^-b^+), Le (a^-b^-), Fy (a^+), Jk (a^+b^+), Lu (a^-b^+), Gm $(a^-b^+x^-e^+)$, In_V (l^-a^-), Hp2—2, TfC.

Propositus : A_1, MsMs, P_1, ccDEe, C^{w-}, K^-, k^+, Kp(a^-b^+), Le (a^-b^+), Fy (a^-), Jk (a^+b^+), Lu (a^-b^+), Gm $(a^-b^+x^-e^+)$, In_V (l^-a^-), Hp2—2, TfC.

Sœur : A_1B, MsMs, P_1, CcDEe, C^{w-}, K^-, k^+, Kp (a^-b^+), Le (a^-b^+), Fy (a^+), Jk (a^+b^-), Lu (a^-b^+), Gm $(a^-b^+x^-e^+)$, In_V (l^-a^-), Hp2—1, TfC.

Discussion. — Il paraît raisonnable de lier les anomalies cliniques observées chez le malade à la perte du fragment chromosomique. Cette délétion ayant une manifestation phénotypique à l'état hétérozygote semble être la première décrite et s'oppose aux aberrations chromosomiques par excès de matériel chromosomique. La détermination des groupes sanguins ne permet pas de localiser un des gènes responsables sur les bras courts du chromosome 18. La seule conclusion possible est que ni le système Rh ni le système Kidd ne sont situés sur ce segment chromosomique. Le propositus possède en effet les deux antigènes E et e d'une part, JK^a et JK^b d'autre part.

Étant donné que les parents du propositus ont un caryotype normal, l'aberration chromosomique a pu se produire lors de la méiose paternelle ou maternelle.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) Travail réalisé avec l'aide du U. S. Public Health Service (Grant M 3921).

(2) P. A. Jacobs, D. G. Harnden, W. M. Court-Brown, J. Goldstein, H. G. Close, T. N. Maccregor, N. Maclean et J. A. Strong, *Lancet*, 1, 1960, p. 1213.

(3) J. de Grouchy, M. Lamy, H. Yaneva, Y. Salomon et A. Netter, *Lancet*, 2, 1961, p. 777.

(4) P. C. Nowell et D. A. Hungerford, *Science*, 132, 1960, p. 1497.

(5) J. de Grouchy et M. Lamy, *Rev. franç. Ét. Clin. Biol.*, 7, 1962, p. 639.

(6) J. de Grouchy et M. Lamy, *Rev. franç. Ét. Clin. Biol.*, 6, 1961, p. 825.

(*Clinique de Génétique médicale,*
Hôpital des Enfants-Malades, 149, *rue de Sèvres, Paris,* 15e.)

BIOCHIMIE. — *Intervention immédiate du DNA au cours de la cicatrisation d'une plaie expérimentale.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur**, Mlle **Liliane Catinot** et Mme **Annick de Vomécourt**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

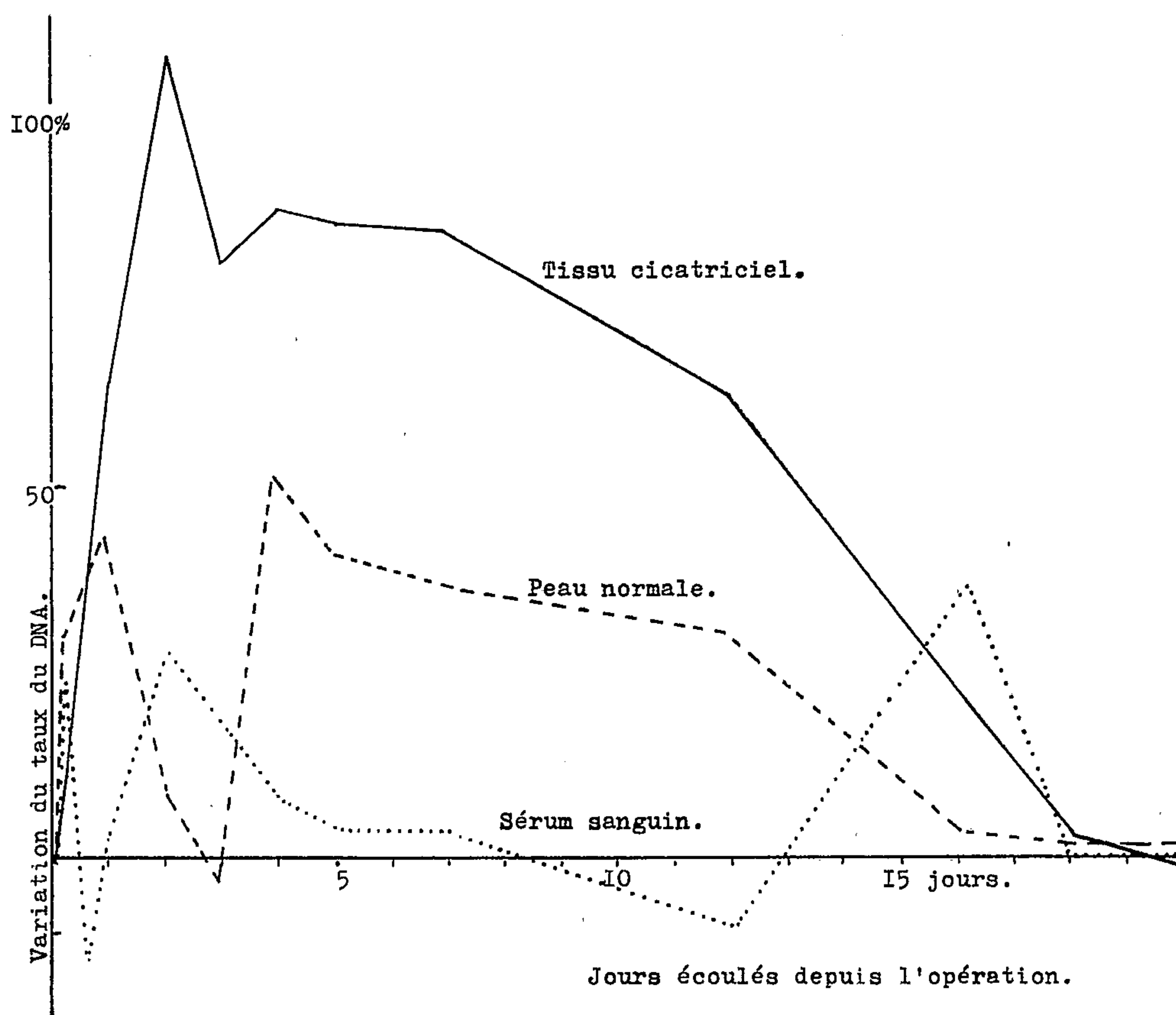
Le taux du DNA est constamment lié à l'évolution de la cicatrisation d'une plaie expérimentale. Ce taux augmente immédiatement dans le sérum après l'opération et résulte de l'intervention de tout l'ensemble du tissu cutané resté intact. Tout se passe comme si les éléments nucléiques, libérés dans la plaie par la lyse spécifique, alertaient la synthèse dans le tissu homologue, au bénéfice de la réparation de la lésion. Réciproquement, cette production de DNA s'arrête avec la fin de la lyse.

1. Afin de préciser quantitativement le rôle joué par le DNA dans la cicatrisation d'une plaie cutanée, nous avons entrepris l'expérience suivante : 106 rats mâles, du poids moyen de 150 g, subissent une plaie expérimentale par six coupures parallèles, pratiquées par un trait de scalpel sur la peau rasée du flanc droit. Ces coupures, longues de 2 cm et profondes de 1 mm, sont séparées par un intervalle de 4 mm. L'ensemble de la plaie délimite ainsi un carré de 2 cm de côté. Après un délai de 18 jours, la cicatrisation est terminée et la peau reprend son aspect normal.

Pendant cette période et à des intervalles rapprochés, quatre animaux sont sacrifiés simultanément pour doser le DNA à la fois dans le tissu cicatriciel, dans le sérum sanguin et dans un fragment de peau intacte prélevé sur le flanc gauche. Le dosage est effectué par la méthode de Dische (1), basée sur la coloration bleue du désoxyribose en présence de la diphénylamine, avec les variantes de Schneider (2) pour le sérum et de Schmidt et Thannhauser (3) pour la peau. La précision du dosage est suffisante pour que les dosages pratiqués simultanément sur chacun de ces lots de quatre rats ne présentent que des écarts inférieurs à 4,66 %. Les courbes représentent les variations du pourcentage du DNA (4). On constate, immédiatement après les incisions, une augmentation considérable dans la plaie et dans le sérum. Le fait caractéristique et inattendu est l'augmentation qui intéresse tout l'ensemble du tissu cutané intact, lequel révèle une sensibilité extraordinaire à la présence du DNA dans le sérum et en répercute fidèlement les oscillations. Finalement, le DNA s'accumule dans le tissu cicatriciel. Dès que la cicatrisation est terminée, le taux du DNA reprend sa valeur normale à la fois dans le sérum, dans l'ensemble du tissu cutané et dans le tissu cicatriciel désormais devenu normal.

2. Cette succession de phénomènes peut être interprétée de la façon suivante. Au niveau de la lésion, la désoxyribonucléase interviendrait pour lyser les nucléoprotéines. Cette intervention de la désoxyribonucléase assurerait la spécificité des produits de lyse, spécificité indispensable

pour que ces derniers puissent apporter une information exclusive aux nucléoprotéines du tissu homologue. Ces nucléoprotéines, jusqu'ici au repos statique et en équilibre avec leurs produits de synthèse, manifestent, consécutivement à ce stimulus, leur potentialité indéfinie de synthèse et libèrent les produits qui permettent la restauration du tissu lésé. Dès que cette restauration est terminée, la lyse cesse et, en même temps, le stimulus de synthèse : l'ensemble du tissu cutané rentre alors au repos.



Dosage du DNA au cours de la cicatrisation expérimentale de la peau du Rat, simultanément dans le sérum sanguin ·····; dans le tissu cutané intact - - - -; dans le tissu lésé en voie de cicatrisation ——.

L'intervention de la désoxyribonucléase apparaît indispensable pour orienter spécifiquement la synthèse. Si cette désoxyribonucléase est détruite comme dans le cas d'une radionécrose, la restauration n'apparaît qu'avec un retard considérable, en opposition avec le déclenchement immédiat constaté ici.

3. *Discussion.* — Il convient d'abord de remarquer : *a.* que la méthode de Dische dose en réalité le désoxyribose, c'est-à-dire aussi bien le DNA lui-même que ses nucléotides, lesquels peuvent être combinés avec les produits de lyse; *b.* que le dosage dans le sérum concerne autant ces produits que les molécules synthétisées par le DNA.

L'examen de la courbe montre qu'au cours des premières heures l'augmentation du DNA dans le tissu cicatriciel et dans le sérum peut être attribuée à la lyse. Par contre, à partir du 3e jour, l'augmentation parallèle dans le tissu non lésé, dans le sérum et dans le tissu cicatriciel correspond nécessairement à la synthèse du DNA dans le tissu homologue intact et secondairement à son accumulation dans le tissu cicatriciel, ce qui confirme l'interprétation précédente.

En résumé, la cicatrisation d'une plaie cutanée locale résulte de l'intervention active de tout l'ensemble du tissu homologue, consécutivement au stimulus apporté par les produits de lyse. Cette intervention est immédiate et cesse dès la fin de la cicatrisation.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) Z. DISCHE, *Mikrochemie*, 8, n° 4, 1930.

(2) W. C. SCHNEIDER, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 293.

(3) G. SCHMIDT et S. J. THANNHAUSER, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 83.

(4) Chez le Rat normal, le taux du DNA est égal à 0,028 mg dans 1 ml de sérum et à 0,93 mg dans 1 g de peau fraîche.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Métabolisme de la noradrénaline*-C^{14} *dans le cerveau du Rat.* Note (*) de MM. **Gérard Milhaud** et **Jacques Glowinski**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Comparaison des métabolismes de la noradrénaline et de la dopamine injectées par voie intraventriculaire.

On sait que l'injection intraveineuse de noradrénaline marquée (NA) n'entraîne qu'une pénétration faible de la radioactivité dans le cerveau ([1]), localisée principalement dans l'hypothalamus, alors que l'injection intraventriculaire assure une pénétration suffisante pour suivre le métabolisme des catécholamines [([2]), ([3])]. Nous avons étudié les métabolites formés à partir de la NA et l'évolution en fonction du temps de la radioactivité totale du cerveau et de la radioactivité de la NA et des métabolites O-méthylés connus.

Techniques. — On utilise des rats mâles Wistar de 270 à 320 g anesthésiés au nesdonal. On injecte dans les ventricules cérébraux ([3]) en 10 mn 4 μg de *d*, *l*-NA-7-C^{14} (21,3 μC/μM), purifiée par chromatographie sur papier, en solution dans du liquide de Merles contenant 0,5 ‰ d'acide ascorbique. Les parois ventriculaires sont lavées avec le liquide de Merles, 10 mn avant la décapitation de l'animal. Les liquides de lavages sont analysés par chromatographie sur papier. Les cerveaux de trois rats sont prélevés aux temps : 25 mn, 40 mn, 1 h 20 mn, 2 h 40 mn, 4 h 30 mn; ils sont immédiatement homogénéisés séparément dans 8 ml de HCl 0,5 N contenant 0,002 ‰ d'acide ascorbique et 50 μg de *d*, *l*-NA entraîneuse; le culot de centrifugation est extrait deux fois et la radioactivité des liquides surnageants réunis est comptée en scintillation liquide. Les surnageants de trois cerveaux correspondant à un même temps sont réunis, concentrés et dialysés deux fois contre de l'eau distillée; ils sont analysés selon la technique décrite précédemment ([3]). La radioactivité des métabolites est mesurée par comptage sur papier en scintillation liquide; les identifications sont faites par cochromatographie bidimensionnelle et autoradiographie. Le rendement de l'extraction est déterminé en homogénéisant un cerveau en présence de 3,3 μg de NA radioactive; il est de 90 % (moyenne de trois cerveaux); les surnageants de ces trois cerveaux sont ensuite analysés comme ci-dessus.

Résultats. — 1° *Aspect qualitatif du métabolisme de la d, l*-NA-C^{14} *dans le cerveau.* — Nous avons identifié les métabolites suivants de la NA : la norméthoxyadrénaline (NMA) qui apparaît comme le principal métabolite, le 3-méthoxy 4-hydroxyphénylglycol ([6]) (MOPEG), l'acide 3-méthoxy 4-hydroxymandélique (AMHM), le dihydroxyphénylglycol ([6]) et l'acide dihydroxymandélique. Seuls les trois premiers ont été décelés dans les

liquides de lavage. Deux autres composés sont importants, l'un se trouve avec les produits basiques et l'autre juste avant les glycols dans les éluats de la résine Amberlite-IR 45; ils ne sont pas visibles sur les chromatogrammes se rapportant aux trois cerveaux témoins sur lesquels la NA est seule présente.

2° *Évolution en fonction du temps de la radioactivité totale du cerveau.* — La partie supérieure du tableau montre que, pour une quantité de *d*, *l*-NA-C^{14} de l'ordre de 3,3 μg (de 2,5 à 3,7 μg), trois fois supérieure à la teneur du cerveau en *l*-NA [4], la radioactivité est maximale au bout de 40 mn; il en était de même avec la dopamine [3], mais dans ce cas la fixation était de 30 à 40 % pour des quantités injectées variant de 2,6 à 3,8 μg.

Temps de contact...	25 mn.	40 mn.	1 h 20 mn.	2 h 40 mn.	4 h 30 mn.
Radioactivité totale du cerveau (*)...	49,5 (48,3-50,1)	60,9 (56,6-68,3)	54,3 (51,2-57,7)	44,0 (37,5-54,6)	18,3 (14,5-22,6)
Radioactivité de la noradrénaline (**).	86,3	59,9	53,3	52,9	57,4

(*) Valeurs moyenne et extrêmes de trois cerveaux exprimées en pour-cent de la radioactivité réellement introduite dans les ventricules (radioactivité injectée diminuée de la radioactivité des liquides de lavage des parois ventriculaires; l'erreur provenant des métabolites radioactifs présents dans ces liquides n'excède pas 5 % de la radioactivité du cerveau).

(**) Exprimée en pour-cent de la radioactivité totale déposée sur les chromatogrammes.

3° *Évolution en fonction du temps de la radioactivité correspondant à la noradrénaline et à ses métabolites O-méthylés.* — Si l'on exprime les pourcentages respectifs de la radioactivité correspondant à la NA et à ses métabolites O-méthylés par rapport à la radioactivité totale déposée sur les chromatogrammes pour chaque temps, on voit sur la partie inférieure du tableau que 40 % de la NA sont métabolisés 40 mn après l'injection; ce pourcentage s'élève à 47 % à la 80e minute, puis reste constant même au temps le plus long, où 20 % de la radioactivité initiale demeure dans le cerveau.

La NMA est le premier produit connu qui apparaît : à la 25e minute il est le seul nettement identifiable dans le cerveau et dans les liquides de lavage desventricules. Pour les temps étudiés, le maximum de NMA est atteint à 1 h 20 mn et correspond alors à 10 % de la radioactivité totale; 2 h 40 mn après l'injection, les radioactivités correspondant à la NMA et à la somme AMHM et MOPEG, sont équivalentes.

Discussion. — 1° Quel que soit le temps de contact étudié, nous ne trouvons :

a. ni la dopamine ni ses métabolites (méthoxydopamine, acides homovanillique et dihydroxyphénylacétique), ce qui semble exclure une transformation éventuelle de NA en dopamine, ou des dérivés de la NA en dérivés de la dopamine;

b. ni l'adrénaline (A) ni la méthoxyadrénaline (MA), alors qu'après injection intraventriculaire de 3 μg de dopamine-C^{14} on observe la formation de NA et de A et de leur métabolite O-méthylé (NMA et MA). Ces constatations font envisager les hypothèses suivantes : ou le métabolisme de la NA exogène est différent de celui de la NA endogène formée à partir de la dopamine ou NA n'est pas le précurseur de A dans le cerveau; cette dernière hypothèse semble la plus vraisemblable, car nous avons trouvé que les radioactivités de NA et de A étaient égales, faibles chez le Rat normal, plus élevées chez le Rat traité à l'iproniazide. Or, si A dérivait de la NA radioactive, elle devrait avoir une radioactivité plus faible que celle de la NA du fait de la dilution dans le fonds commun de la NA, vraisemblablement inférieure à la sensibilité limite de la technique qui permet de déceler 2 mμg de dopamine-C^{14} (94 μC/μM), soit 1000 c/mn. Si l'on réduit le temps de contact de la NA à 10 mn, en doublant la radioactivité injectée pour avoir une pénétration suffisante, les constatations précédentes sont identiques.

2° La persistance de plus de 50 % de NA de 1 h 20 mn à 4 h 30 mn suggère que seule la forme lévogyre de la NA, pharmacologiquement active, est métabolisée, ce qui serait en accord avec les effets provoqués par l'injection : dans tous les cas les animaux ont un sommeil plus profond et un rythme cardiaque nettement ralenti de la 15e à la 40e minute, puis ils reprennent le comportement de l'animal qui n'a pas reçu de NA.

3° La formation de NMA dans le cerveau est prédominante dans la première heure par rapport aux autres métabolites connus, ce qui semble justifier l'importance accordée par Axelrod et coll. (5), à l'-Ométhylation dans le métabolisme de la NA dans le cerveau du Rat.

Conclusion. — Dans le cerveau du Rat la noradrénaline injectée par voie intraventriculaire ne se transforme pas en adrénaline; elle est soumise simultanément en partie au processus d'O-méthylation et en partie à celui de la désamination oxydative.

(1) H. Weil-Malherbe, J. Axelrod et R. Tomchick, *Science*, 129, 1959, p. 1226.
(2) E. Mannarino, N. Kirschner et B. S. Naschold, *Fed. Proc.*, 21, 1962, p. 182.
(3) G. Milhaud et J. Glowinski, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 203.
(4) A. Carlsson, *Pharm. Rev.*, 11, 1959, p. 490.
(5) J. Axelrod, *Science*, 127, 1958, p. 754.
(6) Les glycols de référence ont été fournis par J. Axelrod.

(*Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur, Paris.*)

ENZYMOLOGIE. — *Décarboxylation* in vitro *du 5-hydroxytryptophane par le tissu nerveux du Mollusque Gastéropode* Helix pomatia. Note (*) de M. **Jean Cardot**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Le tissu nerveux d'*Helix pomatia* décarboxyle *in vitro* le 5-hydroxytryptophane alors que le tissu cardiaque est très peu actif. Dans les deux cas, les taux de 5-hydroxytryptamine formée sont faiblement influencés par le Marsilid (iproniazide). La décarboxylation est plus intense l'été que l'hiver.

La 5-hydroxytryptamine (5-HT) exerce sur le cœur des Mollusques une très forte action inotrope positive et parfois accélératrice. Elle est considérée par Welsh ([1]) comme un transmetteur d'influx cardio-activateurs chez ces animaux. Elle a été identifiée et dosée dans le tissu nerveux de nombreux Invertébrés par Welsh et Moorhead ([2]) au moyen d'une méthode spectrophotofluorométrique; les ganglions de *Pecten magellanicus* en contiennent 36 µg/g, ceux de *Mya arenaria* 22 µg/g, mais ceux de *Polynices heros* n'en contiennent que 2,6 µg/g. Les nombres donnés pour les Céphalopodes sont faibles, ainsi que ceux pour les Crustacés; chez *Carcinus mænas*, ces auteurs n'en décèlent que des quantités inférieures à 0,03 µg/g, ce qui est en accord avec nos observations antérieures portant sur cette espèce ([3]). D'autre part, on sait que les tissus nerveux de *Busycon canaliculatum* et *Venus mercenaria*, qui contiennent normalement et respectivement 4 à 8,5 µg/g et 20 à 48 µg/g de 5-HT, décarboxylent *in vitro* le 5-hydroxytryptophane (5-HTP) ([4]).

Cette Note s'inscrit dans le cadre d'une étude que nous poursuivons sur les substances cardio-actives présentes dans le tissu nerveux et le tissu cardiaque du Mollusque *Helix pomatia*. Nous n'avons pu, jusqu'à présent, caractériser avec certitude la 5-HT, par chromatographie sur papier, dans des extraits de tissu nerveux; nous avons donc recherché si les tissus nerveux et cardiaque de l'Escargot sont capables de décarboxyler le 5-HTP, *in vitro*, comme le fait le tissu nerveux de *Busycon* ou de *Venus*.

Techniques. — Nos expériences ont été effectuées à plusieurs reprises l'été et l'hiver; 25 ganglions avec leurs nerfs efférents sont pesés et homogénéisés au Potter dans l'eau glacée. L'homogénéisat est incubé sous azote, à 23°C, avec ou sans Marsilid (inhibiteur de l'aminooxydase) (200 µg pour 120 mg de tissu) en présence de 5-HTP (200 µg pour 120 mg de tissu) et de phosphate de pyridoxal (50 µg pour 120 mg de tissu), bien que l'adjonction de cette coenzyme ne semble guère influencer le taux d'amine formée ([4]), surtout chez *Busycon*. Les mêmes expériences sont répétées parallèlement avec des poids identiques de tissu cardiaque. Après 3 h d'incubation les milieux sont additionnés d'acétone pour déprotéiniser, centrifugés, et les surnageants des produits de quatre lavages successifs des culots par l'acétone à 80 %, sont ajoutés au précédent. L'extrait

acétonique est évaporé à sec, repris par l'eau et traité par l'amberlite CG 50, forme H^+. Dans chaque cas l'éluat de la résine par l'acide acétique 4 N est chromatographié en totalité sur papier Whatman 3 MM par les mélanges butanol-acide acétique-eau (4-1-1) pour la première dimension et lutidine à 62 % ou isopropanol-eau ammoniacale à 28 %-eau (10-1-1) pour la deuxième dimension. Les chromatogrammes sont révélés par les réactifs d'Ehrlich, de Gerngross, de Sheperd et West au bichromate-formol ou par pulvérisation d'une solution légèrement alcaline de Fast Blue B salt, sel de diazonium stable de l'*o*-dianisidine, qui donne avec les oxyindols (5-HT et 5-HTP) une intense coloration bleu pourpre très sensible (méthode personnelle de révélation) et plus spécifique, par la couleur donnée, qu'une révélation par la *p*-nitroaniline diazotée. La 5-HT est, en plus, identifiée par comparaison des chromatogrammes obtenus avec des chromatogrammes effectués avec des témoins de sérotonine, les deux composants de ce complexe, 5-HT et créatinine, se comportant au cours des opérations de chromatographie comme s'ils étaient employés séparément.

Résultats. — Les estimations des taux de 5-HT produite sont faites d'après l'importance relative des taches obtenues après révélation. Ce procédé est très approximatif, mais les réponses sont néanmoins significatives : les homogénéisats de tissu nerveux sont très actifs, la quantité de 5-HT formée étant assez importante, alors que, dans le cas d'homogénéisats de tissu cardiaque les quantités de 5-HT sont très faibles. Ainsi, en décembre, on n'obtient que 1 à 2 μg environ d'amine pour 1 g de cœur. Il semble d'ailleurs que cette production soit due au tissu nerveux intracardiaque, tout au moins dans l'état actuel de nos recherches. Dans les deux cas l'adjonction de Marsilid (inhibiteur de l'aminooxydase) n'augmente que très faiblement le taux de 5-HT, cette enzyme paraissant fort peu active au niveau de ces tissus. D'après les recherches que nous avons faites jusqu'à ce jour, et bien que nous n'ayons pas dosé la 5-HT, il apparaît des variations saisonnières, la décarboxylation étant plus intense l'été que l'hiver. Nous nous proposons d'étudier systématiquement ces variations en dosant régulièrement cette amine dans des éluats de chromatogrammes au moyen de l'utérus de Rat.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) J. H. WELSH, *Arch. exp. Path. Pharmakol.*, 219, 1953, p. 23.
(2) J. H. WELSH et M. MOORHEAD, *J. Neurochem.*, Grande-Bretagne, 6, 1960, p. 146.
(3) A. JULLIEN, J. CARDOT et J. RIPPLINGER, *J. Physiol.*, France, 53, 1961, p. 381.
(4) J. H. WELSH et M. MOORHEAD, *Gunma J. med. Sc.*, Japon, 8, 1959, p. 211.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Besançon.*)

ENZYMOLOGIE. — *Action de la trypsine sur le pouvoir antigène de l'anatoxine staphylococcique.* Note (*) de MM. **Rémy Richou** et **Roger Thévenot**, transmise par M. Gaston Ramon.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que la trypsine détruit non seulement le pouvoir hémolytique de la toxine staphylococcique, mais aussi totalement ou presque la valeur antigène de cette toxine. Au cours de recherches, effectuées simultanément aux nôtres, A. Tampieri (2) est arrivé aux mêmes conclusions.

Ayant constaté, d'autre part, que des anatoxines staphylococciques soumises à l'action protéolytique de filtrats de culture de *Bacillus subtilis* conservent la plus grande partie de leur valeur antigène (3), nous avons été amenés à étudier l'action de la trypsine sur le pouvoir antigène d'un certain nombre d'anatoxines staphylococciques.

A 10 ml d'anatoxine, nous ajoutions des quantités variables de trypsine : 25 000, 12 500, 5 000, 2 500, 1 250, 500 unités S. T (4). Après un contact de 5 h à l'étuve à 37°, nous neutralisions la trypsine au moyen de l'inhibiteur de Kunitz aux doses respectives de 40 000, 20 000, 10 000, 5 000, 2 500, 1 000 unités I. P., de telle sorte que l'action destructrice de la trypsine vis-à-vis du pouvoir hémolytique de la toxine staphylococcique ne puisse s'exercer sur la dose test de toxine ajoutée aux mélanges anatoxine-antitoxine lors de l'évaluation du pouvoir de combinaison de l'anatoxine staphylococcique (5) (tableau I).

Tableau I.

Anatoxines nos	Pouvoir de combinaison de l'anatoxine non trypsinée (témoin).	Pouvoir de combinaison de l'anatoxine soumise à l'action de : 25 000 U. S. T.	12 500 U. S. T.	5 000 U. S. T.	2 500 U. S. T.	1 250 U. S. T.	500 U. S. T.
4146	0,22	>1	0,35	0,27	0,27	0,22	0,22
4140	0,35	>1	0,50	0,50	0,50	0,35	0,35
3088	0,27	>1	1	0,70	0,50	0,40	–
4078	0,17	>1	0,35	0,22	0,22	0,20	–
676	0,17	>1	1	0,40	0,40	0,35	0,22
679	0,22	>1	0,70	0,50	0,40	0,40	0,35
1003	0,22	>1	0,50	0,35	0,35	0,30	0,27
2171	0,22	0,8	0,50	0,40	0,35	0,35	0,30
4201	0,17	>1	1	0,70	0,50	0,35	0,17
4204	0,12	>1	0,70	0,27	0,22	0,17	0,12
4208	0,22	>1	0,70	0,35	0,35	0,27	0,22

Il apparaît, à l'examen de ce tableau, que si la dose de 2 500 U. S. T. de trypsine détruit complètement le pouvoir antigène de 1 ml d'anatoxine staphylococcique, les doses plus faibles de 1 250, 500 et 250 U. S. T. ne

détruisent qu'une partie de ce pouvoir antigène, alors qu'il suffit seulement de 250 U. S. T. de trypsine pour annihiler *en totalité* le pouvoir hémolytique et antigène de 1 ml de toxines staphylococciques dont la dose test hémolytique est comprise entre 0,12 et 0,20.

Nous avons voulu confirmer *in vivo*, ces résultats obtenus *in vitro*. Vingt-cinq lapins, dépourvus d'immunité antistaphylococcique d'origine naturelle, répartis en cinq séries, sont immunisés au moyen de trois injections, effectuées à 4 jours d'intervalle, soit de l'anatoxine n° 4 203, soit de la même anatoxine soumise, pendant 5 h à l'étuve à 37°, à l'action de quantités variables (2 500, 1 250, 625 et 314 U. S. T./ml) de trypsine neutralisées ensuite par l'inhibiteur de Kunitz.

Tous les animaux sont saignés 7 jours après la dernière injection et l'antitoxine staphylococcique est titrée dans les mélanges des sérums de chaque série (tableau II).

TABLEAU II.

Antigène injecté.	Dose combinée hémolytique de l'anatoxine.	Titre antitoxique (en unités).
Anatoxine seule (témoin)	0,12	+ 3 — 5
Ana + 2 500 U. S. T./ml	> 1	+ 0,1 — 0,2
» + 1 250 »	0,80	+ 1 — 2
» + 625 »	0,50	+ 1 — 2
» + 314 »	0,20	+ 3 — 5

Ces résultats mettent en évidence la résistance remarquable de l'anatoxine staphylococcique à l'action de la trypsine, puisque cet antigène soumis à l'action de 314 U. S. T. par millilitre de trypsine immunise aussi bien les lapins que l'anatoxine témoin, alors que la toxine correspondante additionnée par millilitre de 250 U. S. T. perd toute valeur antigène. Même des doses de trypsine quatre fois supérieures se montrent incapables de détruire complètement la valeur antigène de l'anatoxine.

Une fois de plus, l'anatoxine staphylococcique — comme les autres anatoxines d'ailleurs — se révèle comme un antigène nouveau, doué d'une remarquable résistance et non comme une simple toxine modifiée.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) R. Richou, Cl. Quinchon et Mme H. Richou, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2518.

(2) A. Tampieri, *Annali Sclavo*, 4, 1962, p. 362.

(3) R. Richou et H. Richou, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3275.

(4) 1 unité protéolytoque S. T. = 1/3 d'unité protéolytoque ARMOUR = 1/450 d'unitc CHb.

(5) Lors d'essais encore inédits nous avons, en effet, constaté que la recherche du pouvoir de combinaison d'anatoxines staphylococciques soumises à l'action antidotique de complexes antagonistes (filtrats de culture de *B. subtilis*) ne permet pas d'évaluer la valeur antigène de ces anatoxines, la dose test de toxine introduite dans la réaction étant détruite rapidement par les complexes antagonistes [R. Richou et H. Richou, *Revue d'Immunologie*, 1962 (sous presse)].

PHARMACODYNAMIE. — *Sur l'intervention du système sympathique et des catécholamines dans la réponse vasodilatatrice aux dérivés de l'acide nicotinique.* Note (*) de M. **Louis Chevillard** et Mlle **Marie-Claude Laury**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'ablation unilatérale des ganglions stellaire et cervical supérieur chez le Cobaye augmente, sur l'oreille énervée et pendant une durée limitée, l'intensité et le nombre des réponses vasodilatatrices, lors de l'administration de doses répétées de nicotate de sodium. La libération, le renforcement de l'activité des catécholamines endogènes ou un apport exogène de ces substances inhibent la réponse au nicotate.

Les injections répétées à brefs intervalles d'un vasodilatateur périphérique, le sel de sodium de l'acide nicotinique ou l'un de ses esters, provoquent sur l'oreille du Cobaye le phénomène de tachyphylaxie.

Nous nous sommes intéressés depuis quelques années [1] à l'étude de ce phénomène. Par différents traitements préalables, nous avons pu inhiber complètement la vasodilatation provoquée par une première dose normalement active [2]. On peut penser que les substances utilisées, saturent les récepteurs responsables de la vasodilatation et prennent la place qu'occuperait normalement une dose active de nicotate.

L'inhibition totale d'une première dose de nicotate a été également obtenue par apport exogène ou libération endogène de catécholamines [3]. Ces substances ayant été administrées préalablement à toute injection de nicotate, il ne peut s'agir ici d'un effet compensateur.

Dale [4], Ahlquist [5], Hermann, Chatonnet et Vial [6] ont proposé, pour expliquer le mécanisme d'action des catécholamines, l'existence de deux types d'unités fonctionnelles, les unes motrices, les autres inhibitrices, respectivement les récepteurs α (vasoconstricteurs) et β (vasodilatateurs). Les conditions dans lesquelles nous avons expérimenté, faible débit et basse concentration de la perfusion veineuse ou bien lente libération de catécholamines par la guanéthidine, sont propices à une saturation des récepteurs β par les amines adrénergiques apportées ou libérées localement.

On peut se demander si l'inefficacité du nicotate n'est pas due à une saturation préalable des récepteurs β par les catécholamines exogènes ou endogènes. Il se produirait en ce lieu une sorte de compétition; l'affinité des récepteurs pour les catécholamines serait supérieure à celle qu'ils montrent pour le nicotate. Ce point de vue est d'ailleurs étayé par le fait que si, par traitement préalable quotidien à la réserpine, on provoque la déplétion générale des catécholamines, on assiste à un très net renforcement de l'activité vasodilatatrice du nicotate. Les réponses peuvent être augmentées non seulement en nombre, mais aussi en intensité et en durée.

Nous avons cherché à accumuler des faits qui nous permettent d'apporter des preuves supplémentaires de l'intervention des catécholamines endogènes dans l'inhibition totale de la vasodilatation et le déclenchement du phénomène de tachyphylaxie. Dans ce but, nous avons étudié d'une part, l'action d'un inhibiteur de la monoaminooxydase (iproniazide) ainsi que celle de la tyramine et, d'autre part, procédé à l'ablation unilatérale des ganglions stellaire et cervical supérieur pour empêcher la transmission sympathique dans l'une des oreilles du Cobaye.

Les inhibiteurs de la monoaminooxydase (I.M.A.O.), tels que l'iproniazide, interviennent dans le métabolisme des catécholamines et augmentent la concentration de celles-ci dans certains tissus. L'action de l'iproniazide est lente et prolongée. Nous avons suivi, alternativement, chez six Cobayes le développement de l'inhibition partielle ou totale de la vasodilatation du nicotate, 24 h, 2, 3 et 5 jours après l'injection I. P. de 100 mg/kg. Après 24 h, on note, en moyenne, une diminution de la vasodilatation; au 3e jour apparaît une inhibition totale chez deux animaux sur trois; enfin au 5e jour, l'inhibition ne se retrouve que chez un seul animal.

Le traitement par la tyramine libère des catécholamines. Nous nous retrouvons dans des conditions semblables à celles d'une perfusion de ces hormones ou de leur libération par la guanéthidine [3]. Dans un certain nombre de cas, nous observons, en effet, en fonction de la dose ou du moment de la mesure, soit une diminution, soit une inhibition totale de la vasodilatation provoquée par le nicotate.

Enfin, nous avons procédé à une étude chronologique de la réponse vasodilatatrice au nicotate, après ablation unilatérale des ganglions stellaire et cervical supérieur chez le Cobaye dont le côté non opéré sert de témoin. Les travaux de Cannon et Lissak [7], de Burn et Rand [8], d'Euler et Purkhold [9] et de nombreux auteurs ont montré que l'énervation sympathique provoque la déplétion en catécholamines des organes énervés. Les animaux sont opérés suivant la technique utilisée chez le Lapin par Felberg [10] et que nous avons adaptée au Cobaye [11]. Cinq animaux ont été suivis pendant cinq mois. Nous constatons, chez quatre de ceux-ci, une augmentation du nombre de réponses, qui pour deux de ces animaux est très nette et persiste jusqu'aux environs du 80e jour. De plus, lorsque le nombre des réponses est égal des deux côtés, on observe, dans un certain nombre de cas, une vasodilatation plus intense et plus durable du côté énervé pendant 30 jours environ après l'opération. La diminution de la teneur en noradrénaline et adrénaline des tissus énervés n'est pas définitive, il se produit une régénération fonctionnelle plus ou moins rapide selon les territoires intéressés [9], Douglas et Ritchie [12] ont observé l'existence d'un ganglion cervical accessoire chez le Lapin. Boyd [13] a signalé la présence d'un ganglion sympathique intermédiaire qui peut échapper à la sympathectomie. Ces remarques peuvent expliquer les résultats

négatifs que nous avions obtenus au cours de premières recherches faites sur des animaux opérés depuis un temps plus long [14].

Il semble donc, qu'il s'établit après un certain temps, une vicariance dans le mécanisme de réponse chez l'animal énervé.

Quand on provoque une déplétion des catécholamines, soit par une drogue (réserpine), soit par énervation sympathique locale, l'intensité et la durée de la vasodilatation due aux injections répétées de nicotate, sont augmentées et l'apparition du phénomène de tachyphylaxie est très nettement retardée.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) L. CHEVILLARD et H. GIONO, *J. Physiol.*, 44, 1952, p. 238 et *Actualités pharmacologiques*, 12e série, Masson, Paris, 1959, p. 144; H. GIONO et L. CHEVILLARD, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1918.

(2) L. CHEVILLARD et M.-CL. LAURY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3746.

(3) L. CHEVILLARD et M.-CL. LAURY, *Comptes rendus*, 253, 1963, p. 811.

(4) H. H. DALE, *J. Physiol.*, 34, 1906, p. 163.

(5) R. P. AHLQUIST, *Amer. J. Physiol.*, 153, 1948, p. 586.

(6) H. HERMANN, J. CHATONNET et J. VIAL, *J. Physiol.*, 46, 1954, p. 384; H. HERMANN, *Actualités pharmacologiques*, 8e série, Masson, Paris, 1955, p. 85 et J. CHATONNET et J. VIAL, *J. Physiol.*, 48, 1956, p. 971.

(7) W. B. CANNON et K. LISSAK, *Amer. J. Physiol.*, 125, 1939, p. 765.

(8) J. H. BURN et M. J. RAND, *J. Physiol.*, 147, 1959, p. 135.

(9) U. S. VON EULER et A. PURKHOLD, *Acta Physiol. Scand.*, 24, 1951, p. 212.

(10) W. FEDBERG, *J. Physiol.*, 61, 1926, p. 518.

(11) H. GIONO, F. MASSIANI et L. CHEVILLARD, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 47.

(12) W. W. DOUGLAS et J. M. RITCHIE, *J. Physiol.*, 133, 1956, p. 220.

(13) J. D. BOYD, *Brit. Med. Bull.*, 13, 1957, p. 207.

(14) H. GIONO, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1956 et L. CHEVILLARD, H. GIONO, M. RANSON et M.-CL. LAURY, *J. Physiol.*, 52, 1960, p. 49.

(Laboratoire de Pharmacodynamie biochimique, École pratique des Hautes Études, Collège de France, Paris.)

TOXICOLOGIE. — *Toxicité générale comparée des ions métalliques. Relation avec la classification périodique.* Note (*) de MM. **Pierre Bienvenu**, **Claude Nofre** et **André Cier**, transmise par M. Henri Hermann.

Les toxicités aiguës de 42 cations ont été évaluées, après injection intrapéritonéale à la Souris, par la DL_{50} au 30e jour. Il existe, en fonction du numéro atomique, une périodicité des valeurs de toxicité analogue à celle de la classification périodique.

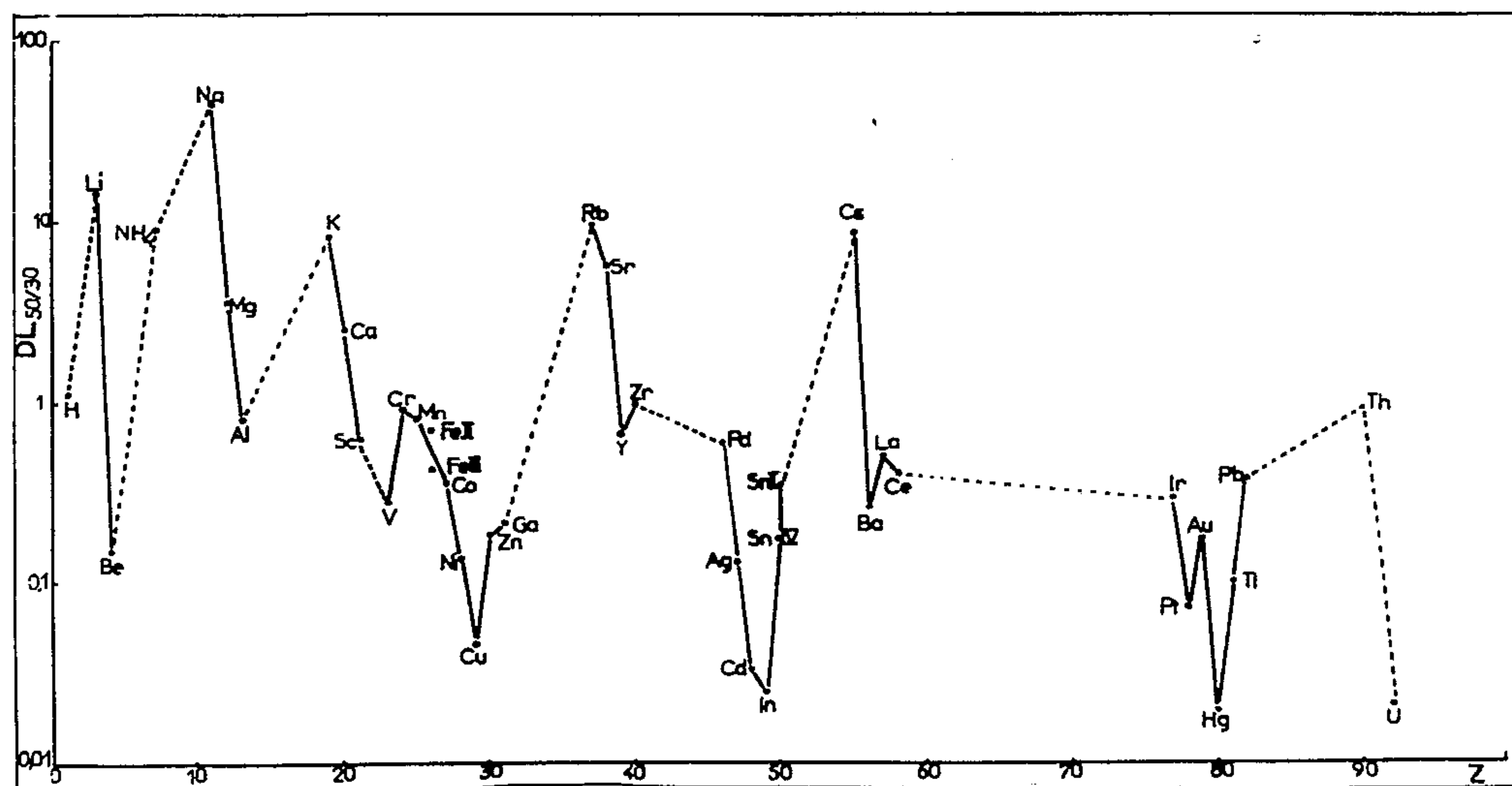
Certaines relations ont pu être établies entre l'activité toxique des ions métalliques, s'exerçant sur des êtres inférieurs ou des systèmes enzymatiques, et quelques caractères physicochimiques des ions ou des éléments, tels que poids atomique [1], potentiel d'électrode [[1], [2], [3]], électronégativité [[4], [5]], potentiel d'ionisation et stabilité des composés de coordination [6]. Le but de ce travail a été de rechercher si des relations du même ordre pouvaient se retrouver chez le Mammifère.

Cette étude a été réalisée chez la Souris (Swiss, albinos, mâle, 21 ± 2 g); 5 000 souris environ ont été nécessaires. Le critère de toxicité choisi fut la dose létale 50 % au 30e jour ($DL_{50/30}$), établie par méthode statistique graphique [7] sur papier logarithme-probit [8], exprimée, avec les écarts types [9], en milliatomes-grammes d'élément par kilogramme d'animal. Les solutions aqueuses des sels ont été injectées, par voie intrapéritonéale, en une dose unique. Les sels employés furent le plus souvent les chlorures, excepté pour les ions Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd (sulfates), Ag (nitrate) et Pb (acétate); enfin, les oxysels ($VOSO_4$, $ZrOCl_2$, UO_2Cl_2) furent utilisés pour les éléments V, Zr, U, et les complexes ($IrCl_6H_2$, $PtCl_6H_2$, $AuCl_4Na$) pour Ir, Pt et Au. Nous avons vérifié, en particulier pour les sulfates, que la partie anionique des sels n'interférait que faiblement dans la détermination des toxicités; c'est ainsi que la $DL_{50/30}$ du sodium à l'état de sulfate est de 47 mat-g Na/kg, voisine donc de celle observée avec le chlorure.

Les résultats que nous avons obtenus, $DL_{50/30}$ (exprimées en milliatomes-grammes d'élément par kilogramme de souris) et toxicités relatives (T. R.) par rapport à l'ion sodium pris comme unité, sont portés dans le tableau I, dans l'ordre des toxicités croissantes. A la lumière de ces résultats, nous avons constaté, notamment, qu'il existait, en fonction du numéro atomique Z, une périodicité de la toxicité des cations (*fig.* 1, échelle semi-logarithmique) superposable à la classification de Mendéléev, avec une sous-périodicité au niveau des éléments de transition. Il semble possible de relier la répartition périodique des toxicités à la structure électronique des éléments et de ce fait à certaines de leurs caractéristiques physicochimiques : pour l'électronégativité en particulier, nous avons observé une relation similaire à celle précédemment établie sur des êtres inférieurs [[4], [5]]. L'étude de ces relations fera l'objet d'un prochain Mémoire.

TABLEAU I.

Ion.	$DL_{50/30}$.	T. R.	Ion.	$DL_{50/30}$.	T. R.
Na (I)......	44,52 ± 0,72	1,0	Ce (III).....	0,397 ± 0,090	112,1
Li (I)......	14,26 ± 1,01	3,1	Pb (II).....	0,370 ± 0,010	120,3
Rb (I)......	9,50 ± 0,25	4,6	Co (II).....	0,350 ± 0,009	127,2
NH_4(I)......	9,07 ± 0,09	4,9	Sn (II)......	0,346 ± 0,011	128,6
Cs (I)......	8,67 ± 0,16	5,1	Ir (IV).....	0,291 ± 0,035	152,9
K (I)......	8,31 ± 0,17	5,3	VO (II)......	0,276 ± 0,010	161,3
Sr (II).....	5,73 ± 0,16	7,7	Ba (II)......	0,258 ± 0,011	172,5
Mg (II).....	3,59 ± 0,13	12,4	Ga (III).....	0,210 ± 0,017	212,0
Ca (II).....	2,50 ± 0,06	17,8	Zn (II)......	0,180 ± 0,010	247,3
H (I)......	1,101 ± 0,044	40,4	Sn (IV).....	0,177 ± 0,009	251,5
ZrO(II).....	0,961 ± 0,002	46,3	Au (III).....	0,173 ± 0,007	257,3
Cr (III).....	0,900 ± 0,090	49,4	Be (II).....	0,150 ± 0,020	296,8
Th (IV).....	0,887 ± 0,110	50,1	Ni (II)......	0,135 ± 0,008	329,7
Mn (II)......	0,800 ± 0,060	55,6	Ag (I)......	0,129 ± 0,003	345,1
Al (III).....	0,800 ± 0,060	55,6	Tl (I)......	0,100 ± 0,002	445,2
Fe (II)......	0,700 ± 0,080	63,6	Pt (IV).....	0,071 ± 0,004	623,5
Y (III).....	0,660 ± 0,012	67,4	Cu (II).....	0,045 ± 0,003	989,3
Sc (III).....	0,617 ± 0,010	72,1	Cd (II).....	0,033 ± 0,001	1349,0
Pd (II).....	0,589 ± 0,002	75,5	In (III).....	0,0224 ± 0,0009	1824,5
La (III).....	0,493 ± 0,017	90,3	UO_2(II).....	0,0207 ± 0,0043	2144,5
Fe (III).....	0,420 ± 0,010	106,0	Hg (II).....	0,0195 ± 0,0006	2283,0



(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) A. P. MATHEWS, *Amer. J. Physiology*, 10, 1903, p. 290.
(2) J. R. E. JONES, *J. exp. Biol.*, 16, 1939, p. 425; 17, 1940, p. 408.
(3) W. SEIFRIZ, *Science*, 110, 1949, p. 193.
(4) J. F. DANIELLI et J. T. DAVIES, *Adv. Enzymol.*, 11, 1951, p. 35.
(5) E. SOMERS, *Ann. Appl. Biol.*, 49, 1961, p. 246.
(6) W. H. R. SHAW, *Nature*, 192, 1961, p. 754.
(7) L. C. MILLER et M. L. TAINTER, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 57, 1944, p. 261.
(8) P. BONÉT-MAURY, *C. R. Soc. Biol.*, 137, 1943, p. 400.
(9) J. T. LICHTFIELD et J. W. FERTIG, *Bull. John Hopkins Hosp.*, 69, 1941, p. 276.

(*Centre de Recherches du Service de Santé des Armées, Division de Chimie et Pharmacologie,* 108, *boulevard Pinel, Lyon,* 3e.)

MICROBIOLOGIE. — *Une rickettsiose chez les* Gryllidæ (Orthoptera). Note (*) de MM. Constantin Vago et Roger Martoja, présentée par M. Pierre Lépine.

Une nouvelle maladie à rickettsies a été mise en évidence chez les Orthoptères *Gryllus bimaculatus* et *G. capitatus*. Les rickettsies ont été isolées et étudiées au microscope électronique.

La connaissance des rickettsies est fondamentale en raison des maladies graves causées par ces germes à l'Homme et aux animaux domestiques. Cependant, en dépit des progrès récents accomplis en Virologie et en Bactériologie, les données sur les rickettsioses des Invertébrés sont très réduites. Les rares cas connus ont été signalés chez certains Scarabées (*Coleoptera*) et chez une Tipule (*Diptera*) [(1), (7), (9), (11)].

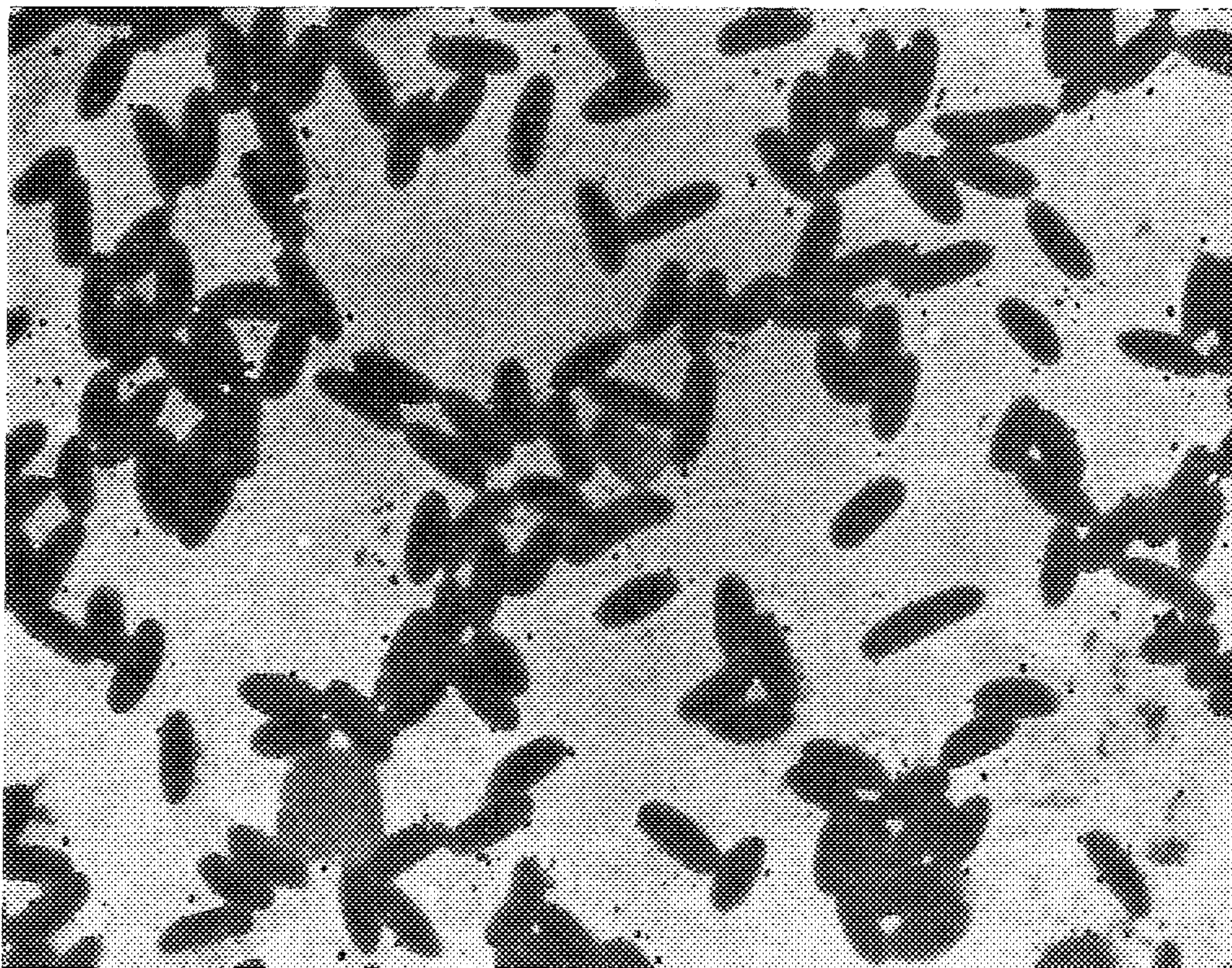
Nous avons mis en évidence une affection pathologique chez les Orthoptères *Gryllus bimaculatus* de Geer et *G. capitatus* Sauss., entraînant des épizooties importantes dans les élevages de ces insectes. Les larves de tous âges et les imago peuvent être atteints. La maladie évolue très lentement; elle détermine un gonflement de l'abdomen et, à un stade très avancé, la turgescence agit sur les membranes intersegmentaires, notamment à la base des pattes et au niveau du cou, si bien que la tête refoulée est inclinée ventralement.

Ces symptômes peuvent être rapprochés des observations de Mlle Cousin, qui a remarqué depuis longtemps, chez *Gryllus campestris* L., des cas de comportement anormal et une mortalité périodique.

Sur le plan anatomopathologique, le tissu adipeux augmente considérablement de volume; il devient en même temps opalescent et semble se liquéfier. Au début de la pathogenèse, il contient un grand nombre d'éléments allongés, intracellulaires, qui se colorent en rouge selon la technique de Macchiavello et en violet foncé après 12 h de coloration au Giemsa. Ces éléments sont ensuite libérés dans l'hémolymphe par éclatement des cellules parasitées, et ils se montrent souvent rangés en longues chaînes.

Sur coupes histologiques colorées au trichrome de Cajal, nous avons retrouvé les germes sous la forme d'éléments fuchsinophiles, abondants dans les œnocytes, le testicule, les tubes de Malpighi, la muqueuse de l'iléon, les glandes salivaires; il en existe également entre les neurones de la chaîne nerveuse et évidemment dans le tissu adipeux. Les images de dégradation de l'appareil génital sont particulièrement remarquables. Chez quelques imago mâles, sans doute infestés tardivement, les germes sont localisés entre les cystes testiculaires, et les glandes annexes sont fonctionnelles. Mais dans la plupart des cas, les cystes même ont disparu, et il ne subsiste du testicule que les membranes limitantes, la paroi des tubes séminifères et le canal déférent intratesticulaire; aucun des tubes

glandulaires annexes ne s'est alors formé, ce qui suggère l'hypothèse d'une infestation survenue avant le stade nymphal. L'ovaire des imago femelles est très réduit, mais ne semble pas renfermer d'éléments pathogènes; la vitellogenèse ne fait que s'y ébaucher et certaines ovarioles sont obturées par suite de la multiplication de cellules folliculeuses. Les germes sont abondants dans les glandes annexes de la chambre périvulvaire. Dans les deux sexes, les animaux sont stériles; pourtant, le comportement sexuel reste normal et des tentatives d'accouplement ont lieu.



Éléments de *Rickettsiella grylli* purifiés à partir du tissu adipeux de *Gryllus bimaculatus*. Micr. électr. sans ombrage (G × 16 700).

Les germes ont pu être purifiés par centrifugations différentielles. Examinés au microscope électronique Hitachi, HS 6, sans métallisation, ils ont une forme ovoïde; leur longueur moyenne, calculée d'après 100 mensurations, est de 640 mμ, variant entre 540 et 710 mμ; leur largeur moyenne est de 250 mμ, avec variation entre 190 et 280 mμ (*fig.* 1). On observe également des formes géantes ou très longues. Ces différentes particularités correspondent à celles qui caractérisent, d'une façon très générale, le groupe des rickettsies. On ne décèle pas de corps d'inclusion cristallins comparables à ceux qui existent dans les maladies à rickettsies des Scarabéides [(6), (9), (10)]. D'un autre côté, on pourrait se demander, toutefois sans aucune possibilité d'affirmation d'après les éléments disponibles, si une

virose du type granulose signalée chez *G. domesticus* ([3]), ne serait pas à rapprocher plutôt de cette rickettsiose ([6]).

Le germe ne se développe pas sur les milieux bactériologiques anaérobies ou aérobies usuels. La suspension des rickettsies purifiées est très infectieuse, et son injection dans l'hémolymphe de *G. bimaculatus* reproduit régulièrement la maladie avec tous ses symptômes. La contamination par voie buccale à partir d'éléments purifiés est également efficace.

Cette rickettsie n'est pas strictement spécifique; jusqu'ici, nous avons constaté des contaminations spontanées chez *Gryllus bimaculatus*, *G. capitatus*, *G. assimilis* Fabr.; en outre, des contaminations expérimentales ont pu être provoquées, en particulier chez *G. domesticus* Finot.

D'après ces caractéristiques relatives à la morphologie, à l'affinité et à la pathogenèse, il s'agit d'une rickettsie (*Rickettsiella grylli* n. sp.) différente de celles connues chez les Vertébrés ou dans divers groupes d'Invertébrés ([8]). Les études histopathologiques en microscopie optique et cytopathologiques en microscopie électronique feront l'objet de travaux à part.

(*) Séance du 7 janvier 1963.

([1]) S. R. Dutky et E. L. Gooden, *J. Bact.*, 63, 1952, p. 743-750.
([2]) P. Giroud et N. Dumas, *Biocytologia*, 1958, p. 91-141.
([3]) Ch. Grégoire, *J. Gen. Microbiol.*, 5, 1951, p. 121-123.
([4]) B. Hurpin et C. Vago, *Entomophaga*, 3, 1958, p. 285-330.
([5]) A. Krieg, *Z. Naturforsch.*, 13 *b*, 1958, p. 555-557.
([6]) A. Krieg, *Z. Naturforsch.*, 15 *b*, 1960, p. 32.
([7]) E. Muller-Kogler, *Naturwissensch*, 45, 1958, p. 248.
([8]) C. B. Philip, *Can. J. Microbiol.*, 2, 1956, p. 261-270.
([9]) C. Vago, *Arch. Inst. Pasteur Tunis*, 36, 1959, p. 585-593.
([10]) C. Vago et O. Croissant, *Entomophaga*, 5, 1960, p. 271-283.
([11]) V. Wille et M. E. Martignoni, *Schweiz. Z. Allgem. Pathol. Bakteriol.*, 15, 1952, p. 470-473.

(*I. N. R. A., Laboratoire de Cytopathologie, Saint-Christol,*
et *Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N.*)

VIROLOGIE. — *Virostase induite* in vivo *par des acides ribonucléiques non infectieux.* Note (*) de MM. **Maurice Thely**, **Jean Choay**, Mme **Léone Dhennin** et M. **Louis Dhennin**, transmise par M. Gaston Ramon.

Un effet virostatique temporaire provoqué par l'administration d'acides ribonucléiques (RNA) de levure a été retrouvé sur de nouveaux systèmes *in vivo*. Cet effet pourrait être dû à la libération momentanée dans l'organisme d'un inhibiteur viral endogène. La fraction dialysable des nucléotides issus de ces RNA ainsi que leurs mononucléotides ne provoque pas de virostase.

En 1960, en étudiant un système présentant un effet virostatique *in vivo*, nous avons montré [1] que l'administration d'acides ribonucléiques (RNA dans le texte) de levure polymérisés, ou dépolymérisés par voie enzymatique, induisait temporairement un tel phénomène. Le système *in vivo* considéré était un virus de la fièvre aphteuse inoculé expérimentalement à des cobayes. Alors que les aphtes primaires apparaissaient 24 h après l'inoculation des animaux témoins, ils n'apparaissaient qu'à partir de la 72e heure chez les animaux traités.

Dans ce travail nous avons vérifié que l'administration de RNA provoquait le même phénomène dans d'autres systèmes *in vivo* et également essayé de déterminer une cause possible de l'arrêt de la virostase. Nous avons d'autre part étudié l'effet inducteur éventuel des courtes séquences nucléotidiques constituées par la fraction dyalisable des nucléotides issus de ce RNA.

On peut penser que l'effet virostatique temporaire est dû à la libération momentanée dans l'organisme d'un inhibiteur viral qui est peut-être à rapprocher des interférons mis en évidence *in vitro* [2] et *in vivo* [3]. A. Isaacs, en collaboration avec S. Baron et A. Allison, a remarqué dans certains cas la présence d'un interféron dans les cultures cellulaires traitées préalablement par le RNA non infectieux [4].

Les nouveaux systèmes *in vivo* étudiés ont été le virus de la fièvre aphteuse (type O ou type C Loupoigne) inoculé expérimentalement au Souriceau de moins de 8 jours et au Bovin. L'expérimentation a été la suivante :

Souriceau de moins de 8 jours :

— 1er lot, 75 animaux inoculés recevant uniquement le solvant.

— 2e lot, 80 animaux inoculés et traités par le RNA, à raison de 3,3 mg par animal, 3 fois par 24 h.

On constate que la survie moyenne des animaux témoins est de 25 h, celle des animaux traités de 61 h, d'où une virostase de 36 h.

Bovin :

— 1er lot, 6 animaux inoculés ne recevant aucun traitement.

— 2e lot, 6 animaux inoculés et traités par le RNA pendant 60 h, à raison de 100 mg/kg, 5 fois par 24 h.

— 3e lot, 3 animaux prétraités pendant 60 h avant l'inoculation, à raison de 100 mg/kg, 3 fois par 24 h, puis inoculés et traités dans les mêmes conditions que le 2e lot.

La maladie est suivie par l'observation des signes cliniques classiques : apparition des aphtes et courbe de température, ainsi que par la virémie ([5]).

Pour le 1er et le 3e lots, l'évolution de la maladie est normale, mais elle présente un retard significatif pour le 2e lot : les aphtes primaires n'apparaissent qu'à la 40e heure au lieu de la 10e heure pour les autres lots; la courbe de température est différente, alors que l'acné (41°,1) se situe à la 34e heure chez les animaux témoins, on relève au contraire une légère hypothermie (37°,6) au même moment chez les animaux traités et l'apparition de la septicémie virale est retardée de 33 h.

Le 3e lot de bovins permet d'étudier l'influence d'un traitement par le RNA commencé antérieurement à l'inoculation virulente. On constate que ce lot prétraité ne présente plus d'effet virostatique.

Cette étude a été reprise chez le Cobaye. L'expérimentation a été la suivante :

— 1er lot, 12 animaux inoculés et non traités.

— 2e lot, 12 animaux inoculés et traités par le RNA, à raison de 66 mg/kg, 5 fois par 24 h.

— 3e lot, 12 animaux prétraités pendant 3 jours, inoculés le 4e, puis traités dans les mêmes conditions que le 2e lot.

— 4e lot, 12 animaux prétraités pendant 3 jours, laissés au repos les 3 jours suivants, puis inoculés et traités à nouveau comme le 2e lot.

Le 1er lot sert de lot témoin. Le 2e lot présente une virostase temporaire telle que décrite antérieurement. On n'observe pas de virostase pour le 3e lot, mais elle réapparaît dans le 4e lot.

Nous avons enfin cherché si la fraction dialysable des nucléotides obtenus par traitement enzymatique des RNA de levure, ainsi que les mononucléotides issus de ces RNA par l'action de la soude étaient, au même titre que la fraction non dyalisable, capable d'induire une virostase passagère.

L'expérimentation a été effectuée sur le Souriceau dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment et sur le Cobaye comme décrit dans une étude antérieure ([1]). La fraction dialysable de ces oligonucléotides, ainsi que les mononucléotides, sont inactifs.

Discussion. — Le RNA de levure est capable d'induire passagèrement une virostase chez le Souriceau de moins de 8 jours et le Bovin, aussi bien que chez le Cobaye. Il est possible qu'un éventuel inhibiteur viral endogène soit libéré sous l'effet du RNA et que cette libération cesse au bout d'un certain temps malgré la poursuite du traitement.

Cette hypothèse est renforcée par le fait qu'un prétraitement effectué pendant les trois jours qui précèdent l'inoculation ne provoque pas d'effet virostatique (3e lot de cobayes et de bovins). On peut penser que, au bout des trois jours de prétraitement, l'éventuel inhibiteur viral ne se trouve plus à un taux suffisant dans l'organisme pour provoquer une virostase. On comprendrait ainsi pourquoi l'efficacité d'un traitement commencé en même temps que l'inoculation cesse assez rapidement. On constate que l'organisme perturbé par l'administration de RNA dans ces conditions ne présente pas d'altération capable de modifier le développement normal de la fièvre aphteuse.

En revanche si un certain délai (3 jours) est laissé entre le prétraitement et l'inoculation, l'effet virostatique constaté lors de la reprise du traitement prouverait que l'organisme est alors à même de libérer à nouveau cette substance (4e lot de cobayes).

On constate également que certaines séquences présentes dans les oligonucléotides totaux issus des RNA de levure sont indispensables à l'apparition de l'effet virostatique, puisque les mononucléotides et les nucléotides dialysables sont inactifs.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) J. Choay, Mme L. Dhennin, M. Thely et L. Dhennin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 296.
(2) A. Issacs et J. Lindenmann, *Proc. Roy. Soc. London*, 147, 1957, p. 258.
(3) A. Isaacs et G. Hitchcock, *The Lancet*, 7141, 1960, p. 69.
(4) A. Isaacs, *Scient. Amer.*, 204, 1961, p. 51.
(5) Louis et Léone Dhennin, J. Choay et M. Thely, *Arch. Exp. Vet.*, 15, 1961, p. 267.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Sur l'aspect des phagosomes dans les éléments réticulaires après injection de ferritine hétérologue à un animal immunisé par l'apoferritine.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Tranzer, Jules Kempf, Aimé Porte** et **Louis Fruhling** †, présentée par M. Robert Courrier.

Les cellules réticulaires d'animaux immunisés successivement à l'apoferritine et à la ferritine, présentent des phagosomes renfermant un matériel agglutiné, qui est interprété comme étant un complexe antigène-anticorps repris par ces cellules.

L'injection de ferritine de cheval à des souris provoque l'apparition de phagosomes chargés de molécules de ferritine dans les cellules réticulaires. Chez des souris traitées d'abord par plusieurs injections d'apoferritine de cheval suivies d'une injection de ferritine, les phagosomes présentent un aspect particulier.

Technique. — Des souris R 3 A ont reçu à intervalles d'une semaine huit injections de 2,5 mg d'apoferritine de cheval par voie intraveineuse. Une injection unique de 4 mg de ferritine de cheval succède à la dernière injection d'apoferritine. Les ganglions lymphatiques, prélevés de 1 h à 13 jours après cette dernière injection, sont fixés au milieu de Palade, inclus au méthacrylate et étudiés au microscope électronique Philips E. M. 100.

Résultats. — Les phagosomes liés à la résorption de la ferritine ont habituellement une structure bien définie : corps plus ou moins volumineux délimités par une membrane simple, chargés de molécules de ferritine toujours individualisables.

Chez les animaux immunisés par l'apoferritine, la ferritine injectée se condense en agrégats formant des mottes denses dans les phagosomes; les molécules de ferritine sont alors difficiles à individualiser. Certains phagosomes montrent simultanément de la ferritine sous son aspect habituel et des images d'agglutination (*fig.* 2 et 3).

Ces modifications sont constantes, mais elles ne s'observent ni chez les animaux soumis à une injection unique de l'antigène, ni chez les animaux témoins. Elles apparaissent déjà 1 h après la dernière injection (*fig.* 1) et persistent encore au 13e jour (dernier délai observé).

Discussion. — La ferritine et l'apoferritine de cheval, antigéniquement identiques ([1]), induisent la formation d'anticorps chez la Souris ([2]). Nos images étant liées au traitement préalable des animaux par l'apoferritine, nous pensons qu'elles représentent la traduction morphologique d'un complexe ferritine-anticorps antiferritine formé dans le sang, puis repris et stocké dans les éléments réticulaires; elles seraient donc caractéristiques de la réponse secondaire. Un tel processus a déjà été envisagé par différents auteurs à la suite de constatations diverses [([3]), ([4]) ([5])].

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Cellule réticulaire de ganglion lymphatique de souris après injections répétées d'apoferritine de cheval suivies d'une injection unique de ferritine de cheval (1 *heure* après l'injection de la ferritine). Aspect « agglutiné » de la ferritine dans les phagosomes. (G × 67 000.)

Fig. 2. — Même traitement, *un jour* après l'injection de ferritine. Phagosomes dans une cellule réticulaire renfermant de la ferritine, d'une part sous forme de molécules bien distinctes, d'autre part sous forme d'agrégats denses. (G × 48 000.)

Fig. 3. — Même traitement, 13 *jours* après l'injection de ferritine. Même aspect des phagosomes.

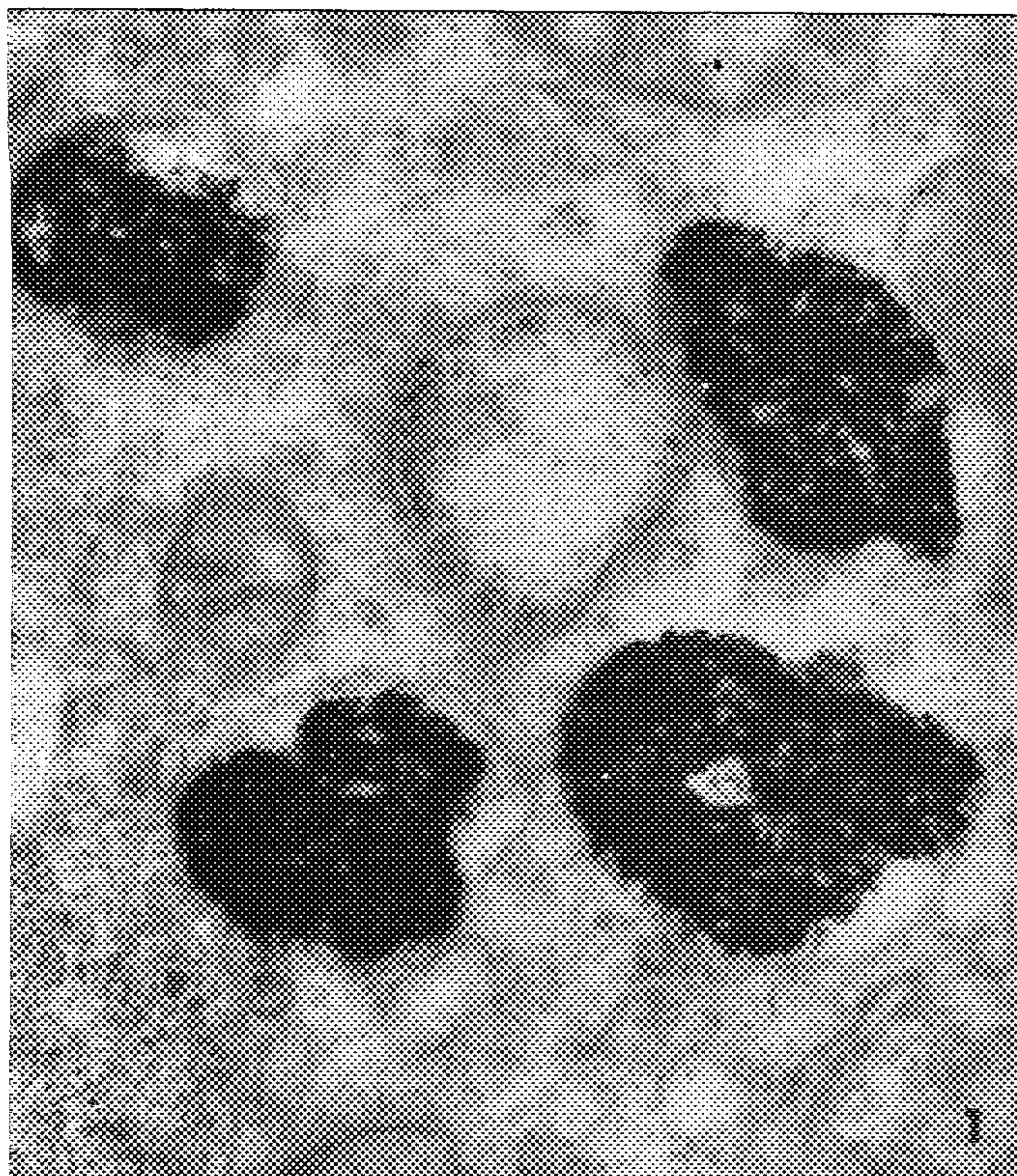
(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) A. Mazur et E. Shorr, *J. Biol. Chem.*, 182, 1950, p. 607-627.
(2) J.-P. Tranzer, *Thèse de Médecine*, Strasbourg, n° 63, 1962.
(3) C. F. Crampton, H. H. Reller et F. Haurowitz, *J. Immunol.*, 71, 1953, p. 319-324.
(4) F. J. Dixon, *J. Allergy*, 24, 1953, p. 547-555.
(5) F. Haurowitz, *Ann. Rev. Biochem.*, 29, 1960, p. 609-634.

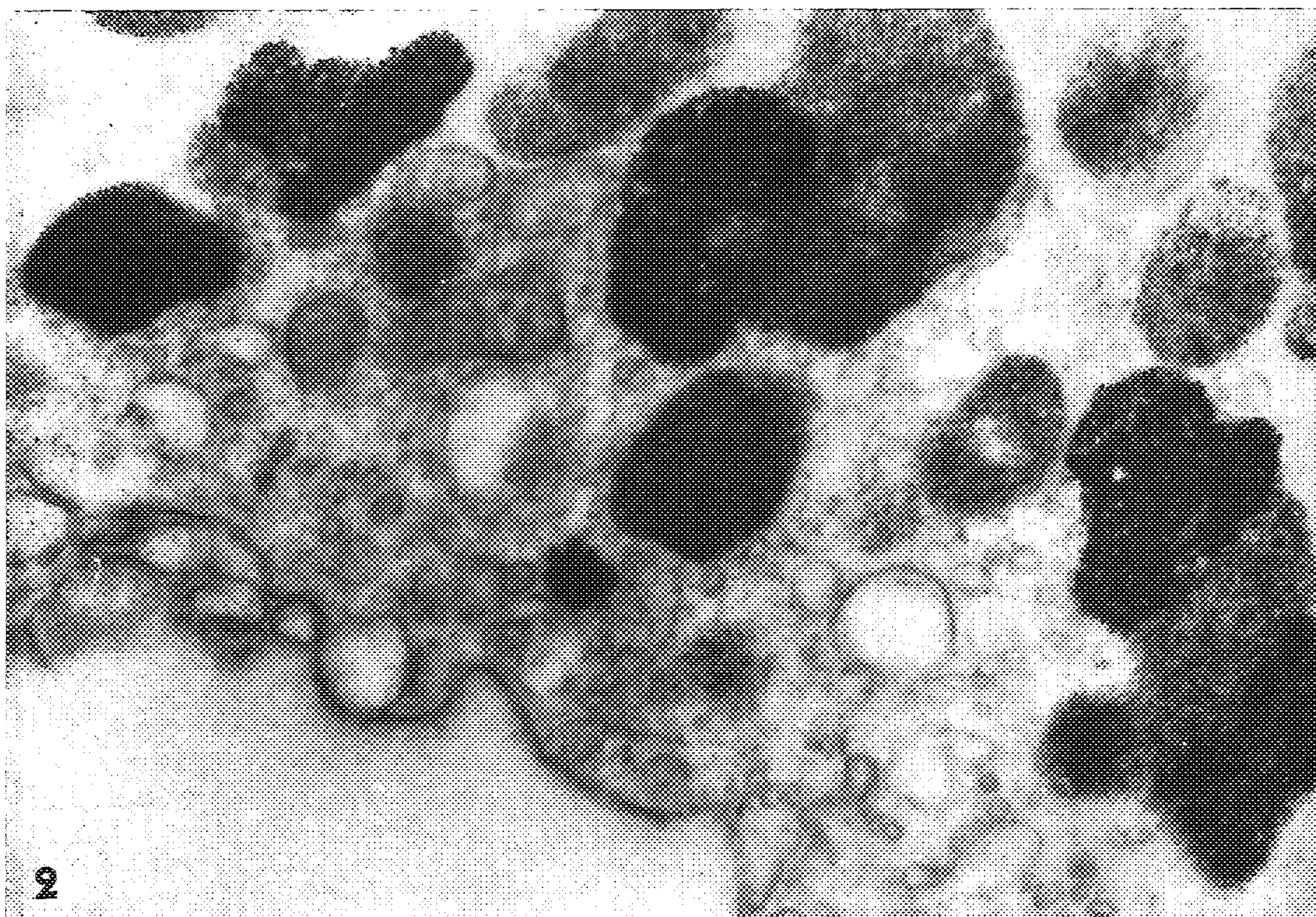
(*Institut d'Anatomie pathologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

L. B.

MM. Jean-Pierre Tranzer, Jules Kempf, Aimé Porte et Louis Fruhling.







ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 JANVIER 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Strasbourg, le 20 janvier, de M. **Gabriel Foex**, Correspondant pour la Section de Physique. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **Gustave Ribaud**.

CORRESPONDANCE.

M. **Jacques Cruveiller** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux.

L'Académie est informée de la réunion du **Congrès international de la corrosion marine et des salissures**, qui se tiendra à Cannes, Alpes-Maritimes, du 8 au 13 juin 1964.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie le tome XXIX, 2e série, des *Œuvres d'Euler*, publiées sous les auspices de la Société helvétique des sciences naturelles.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **Roger Heim**,

1° un Ouvrage : *Les Champignons toxiques et hallucinogènes*, dont il est l'auteur.

Ce traité de Toxicologie, illustré, réunit une documentation historique, systématique, chimique, pharmacologique et thérapeutique sur les Champignons toxiques à laquelle ont été ajoutés plusieurs chapitres propres aux Champignons hallucinogènes (psychotoniques, psychodysleptiques, psycholeptiques), à leurs propriétés et aux substances psychotropiques qui en ont été récemment extraites;

2° un livre de M. Jean Blum sur *Les Russules*, mise au point conçue avec un souci d'ordre pratique tendant à faciliter les déterminations dans ce genre difficile, dont il a écrit la *préface*.

— par M. **Jean Lecomte**, un extrait du volume II des *Techniques générales du laboratoire de physique* contenant un mémoire dont il est l'auteur, intitulé : *Instruments et méthodes pour la mesure de l'énergie rayonnante;*

— par M. **Pierre-Paul Grassé**, de la part de M. **Henri Heim de Balsac**, un Ouvrage écrit par celui-ci en collaboration avec M. Noël Mayaud intitulé : *Les oiseaux du Nord-Ouest de l'Afrique. Distribution géographique, Écologie, Migrations, Reproduction.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées ou multicopiées de la Correspondance :

1° P. Pèpe et Mme Marie Tisserand-Perrier. *Méthodes statistiques dans les sciences humaines.* Préface de M. E. Morice.

2° Commissariat à l'énergie atomique. Rapports n° 2140 : *Application des transducteurs à la régulation des températures et des tensions alternatives et continues*, par Norbert Raoult; n° 2141 : *Fixation et transport de l'uranium par les substances humiques*, par Jean Martin; n° 2149 : *Oxydation du fer et des aciers par l'anhydride carbonique sous pression*, par Michel Colombie (Thèses, Paris).

3° Ciba Foundation. Study group n° 14. *Intestinal biopsy. In honour of Professor C. Jiménez Diaz.*

4° Agence internationale de l'énergie atomique. *Programme de bourses en sciences nucléaires. Renseignements, Possibilités de formation, Formalités.*

5° Association française de normalisation. Commission générale de l'énergie nucléaire. *Rapport sur l'état d'avancement du projet Pr M* 60-501 « *Stylos-dosimètres à lecture directe* », *compte tenu des études postérieures à l'enquête publique n°* 1462 (Multicopie).

6° Michel Cagnet, Maurice Françon, Jean-Claude Thrierr. *Atlas de phénomènes d'optique.*

7° Académie des sciences de Géorgie. Institut de botanique. G. A. Sanadze. *Vydelenie rastenijami letoutchikh organitcheskikh vechtchestv* (*Sécrétion par les végétaux des substances volatiles organiques*).

8° Id. Georgian botanical society. *Botanical excursions over Georgia.* First instalment.

9° Institut d'économie de Lithuanie. *Gamybos rezervai Lietuvos TSR masinu ir prietaisu pramonéje* (*Possibilité de production de l'industrie lithuanienne des machines et instruments*).

10° Académie des sciences de Bielorussie. *Teplo-i Massoperenos* (*Échange de chaleur. Échange de masse*), tome I.

11° Id. Evgenii Konstantinovitch Kasperovitch. *Spetsializatsija i kooperirovanie v machinostroenii Belorusskoï SSR* (*Spécialisation et coopération dans la construction des machines de la Bielorussie*).

12° Conseil scientifique pour la physique des corps solides (Minsk). *Kristallizatsija i fazovye perekhody* (*Cristallisation et passages de phases*).

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin à l'élection d'un Membre de la Section d'Économie rurale, en remplacement de M. *Philibert Guinier*, décédé.

Le nombre de votants étant 64, le scrutin donne les résultats suivants :

	Nombre de suffrages.	
	1er tour	2e tour
M. André-Romain Prévot....	25	35
M. André Thomas...........	24	25
M. Paul Vayssière...........	11	2
M. Alfred Balachowsky.......	2	1
M. Didier Bertrand..........	2	–
Bulletin blanc...............	–	1

M. **André-Romain Prévot**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 40 m.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur la distance de deux ensembles, situés dans un espace métrique.* Note (*) de M. **Nicolas Oeconomidis**, présentée par M. Paul Montel.

1. Soient A et B deux ensembles non vides, situés dans un espace métrique X [1]; s'il existe un nombre $h > 0$, tel qu'on ait $A \subset U(B, h)$, on écrit $A \tilde{\subset} B$; si $A \tilde{\subset} B$ et $B \tilde{\subset} A$, on écrit $A \cong B$. Si $A \cong B$ n'est pas valable, on écrit $A \ncong B$.

On prouve aussitôt que la relation $\cong$ est une relation d'équivalence; il en résulte que :

Théorème 1. — *Il existe un système de familles d'ensembles non vides* $((A_i)_{i\in I_g})_{g\in G}$ *tel que : (i)* $\bigcup_{g\in G} (A_i)_{i\in I_g} = X^{\omega}$, X^{ω} *étant la famille de tous les ensembles non vides, situés dans l'espace métrique* X*; (ii) si* $A_1, A_2 \in (A_i)_{i\in I_g}$, *g étant un élément quelconque de* G, *alors* $A_1 \cong A_2$*; (iii) si* $A_1 \in (A_i)_{i\in I_s}$ *et* $A_2 \in (A_i)_{i\in I_t}$ $(s, t\in G, s \neq t)$, *alors* $A_1 \ncong A_2$.

Théorème 2. — *Soient* $A, B \in {}^{\omega}X^{\omega}$; *afin que le nombre* dist (A, B) *soit fini, il faut et il suffit que les deux ensembles* A *et* B *appartiennent à la même classe d'équivalence du sytème* $((A_i)_{i\in I_g})_{g\in G}$.

Théorème 3. — *Si* X^{π} *est la famille de tous les ensembles non vides et bornés, situés dans l'espace métrique* X, *il existe un* $g \in G$, *tel qu'on ait* $X^{\pi} = (A_i)_{i\in I_g}$.

Si $A, B \in X^{\omega}$ et $A \cong B$, on pose

$$\inf(A \cong B) = \inf\{h : h > 0, A \subset U(B, h), B \subset U(A, h)\}.$$

Théorème 4. — *Si* $A, B \in X^{\omega}$ *et* $A \cong B$, *on a* $\inf(A \cong B) = \mathrm{dist}(A, B)$.

Il en résulte qu'on peut définir le nombre dist (A, B) comme la borne inférieure des nombres $h > 0$, pour lesquels on a

$$A \subset U(B, h) \quad \text{et} \quad B \subset U(A, h).$$

2. Considérons deux ensembles

$$A_1 \in (A_i)_{i\in I_s} \quad \text{et} \quad A_2 \in (A_i)_{i\in I_t} \quad (s, t\in G, s \neq t);$$

si $A_1 \tilde{\subset} A_2$, on peut démontrer que $A_{i_1} \tilde{\subset} A_{i_2}$ pour chaque couple d'ensembles A_{i_1}, A_{i_2}, qui appartiennent respectivement à ces deux classes d'équi valence $(A_i)_{i\in I_s}$ et $(A_i)_{i\in I_t}$; dans ce cas on écrit

$$(A_i)_{i\in I_s} \overset{*}{\subset} (A_i)_{i\in I_t}.$$

On prouve que la relation $\dot{\subset}$ est une *relation d'ordre* pour les familles du système $((A_i)_{i\in I_g})_{g\in G}$.

Si

$$[(A_i)_{i\in I_s}]\overset{*}{\cup}[(A_i)_{i\in I_t}]=\{A_{i_1}\cup A_{i_2}: A_{i_1}\in(A_i)_{i\in I_s},\ A_{i_2}\in(A_i)_{i\in I_t}\},$$

on a les deux théorèmes suivants :

THÉORÈME 1. — $[(A_i)_{i\in I_g}]\overset{*}{\cup}[(A_i)_{i\in I_g}]=(A_i)_{i\in I_g}$, *pour chaque* $g\in G$.

THÉORÈME 2. — *Si* $(A_i)_{i\in I_s}$ *et* $(A_i)_{i\in I_t}$ *sont deux classes d'équivalence distinctes du système* $((A_i)_{i\in I_g})_{g\in G}$, *il existe une classe d'équivalence unique de ce système* $(A_i)_{i\in I_r}$, *telle qu'on ait*

$$[(A_i)_{i\in I_s}]\overset{*}{\cup}[A_i)_{i\in I_t}]=(A_i)_{i\in I_r}.$$

Il en résulte que, sur le système $((A_i)_{i\in I_g})_{g\in G}$, il existe une *loi de composition* interne; on vérifie que cette loi de composition est *commutative* et *associative*.

THÉORÈME 3. — *Si* $(A_i)_{i\in I_s}\dot{\subset}(A_i)_{i\in I_t}$ $(s, t\in G)$, *alors*

$$[(A_i)_{i\in I_s}]\overset{*}{\cup}[(A_i)_{i\in I_t}]=(A_i)_{i\in I_t}.$$

Pour chaque $g\in G$, on a $X^{\pi}\dot{\subset}(A_i)_{i\in I_g}$; il en résulte que

$$X^{\pi}\overset{*}{\cup}[(A_i)_{i\in I_g}]=(A_i)_{i\in I_g}\quad\text{pour tout } g\in G,$$

c'est-à-dire que la famille X^{π} est un élément *neutre* du système $((A_i)_{i\in I_g})_{g\in G}$.

Si Y est un autre espace métrique, on désigne par $((B_j)_{j\in J_p})_{p\in P}$ et par $((E_k)_{k\in K_q})_{q\in Q}$ les systèmes respectifs du $(A_i)_{i\in I_g})_{g\in G}$ pour les espaces Y et $X\times Y$ respectivement, en supposant que l'espace $X\times Y$ devient métrique par la formule

$$|z_1z_2|=[|x_1x_2|^2+|y_1y_2|^2]^{\frac{1}{2}},$$

où $z_1=(x_1, y_1)$ et $z_2=(x_2, y_2)$ sont deux éléments quelconques du $X\times Y$. Si

$$[(A_i)_{i\in I_g}]\overset{*}{\times}[(B_j)_{j\in J_p}]=\{A_i\times B_j: A_i\in(A_i)_{i\in I_g},\ B_j\in(B_j)_{j\in J_p}\},$$

on a le théorème suivant :

THÉORÈME 4. — *Si*

$$(A_i)_{i\in I_g}\in((A_i)_{i\in I_g})_{g\in G}\quad\text{et}\quad(B_j)_{j\in J_p}\in((B_j)_{j\in J_p})_{p\in P},$$

il existe une classe d'équivalence unique

$$(E_k)_{k\in K_q}\in((E_k)_{k\in K_q})_{q\in Q},$$

telle qu'on ait

$$[(A_i)_{i\in I_g}]\overset{*}{\times}[(B_j)_{j\in J_p}]=(E_k)_{k\in K_q}.$$

En particulier, si $X=Y$, on voit que, sur le système $((A_i)_{i\in I_g})_{g\in G}$, il existe une autre *loi de composition*; cette loi de composition est *distributive* par

rapport à la loi de composition interne que nous avons définie à l'aide des théorème 1 et 2.

3. Désignons par $(\overline{A}_i)_{i\in I_g}$ la famille de tous les ensembles fermés qui appartiennent à la classe d'équivalence $(A_i)_{i\in I_g}$, où g est un élément quelconque de G, et par $\overline{X}^{\omega}$, la famille de tous les ensembles fermés qui appartiennent à la famille X^{ω}.

THÉORÈME 1. — *La famille* $(\overline{A}_i)_{i\in I_g}$, *pour chaque* $g\in G$, *devient un ensemble métrique si l'on définit la distance de deux ensembles quelconques* $A, B\in(\overline{A}_i)_{i\in I_g}$ *par le nombre* dist (A, B).

Si $A, B\in X^{\omega}$, posons

$$\operatorname{dist}(A, B)\begin{cases} = \dfrac{\operatorname{dist}(A, B)}{1+\operatorname{dist}(A, B)} & \text{si } A\cong B, \\ = 1 & \text{si } A\not\cong B. \end{cases}$$

THÉORÈME 2. — *La famille* $\overline{X}^{\omega}$ *devient un espace métrique si l'on définit la distance de deux ensembles quelconques* $A, B\in\overline{X}^{\omega}$ *par le nombre* dist (A, B).

DÉFINITION A. — *On dit que la suite* $\{A_n\}$, *où les* $A_n (n = 1, 2, \ldots)$ *appartiennent à la famille* $\overline{X}^{\omega}$, *converge vers l'ensemble* $A\in\overline{X}^{\omega}$: *en symbole,* $(d)\lim\limits_{n=\infty} A_n = A$, *s'il existe un indice* N, *tel qu'on ait :* (i) $A_n\cong A$ *pour tout* $n > N$, (ii) $\lim\limits_{n=\infty} \operatorname{dist}(A_{N+p}, A) = 0$.

DÉFINITION B. — *On dit que la suite* $\{A_n\}$ *converge vers l'ensemble* $A\in\overline{X}^{\omega}$: *en symbole,* $(D)\lim\limits_{n=\infty} A_n = A$, *si* $\lim\limits_{n=\infty} \operatorname{dist}(A_n, A) = 0$.

THÉORÈME 3 :

$$\left\{(d)\lim_{n=\infty} A_n = A\right\} \equiv \left\{(D)\lim_{n=\infty} A_n = A\right\}.$$

THÉORÈME 4. — *La famille* $\overline{X}^{\omega}$ *devient un espace* $\mathfrak{L}^*$ *en convenant que la formule* $\lim\limits_{n=\infty} A_n = A$ *signifie que* $(d)\lim\limits_{n=\infty} A_n = A$; *on représente cet espace par* $(2^X)_{L,d}$. *La famille* $\overline{X}^{\omega}$ *devient aussi un espace* $\mathfrak{L}^*$ *en convenant que la formule* $\lim\limits_{n=\infty} A_n = A$ *signifie que* $(D)\lim\limits_{n=\infty} A_n = A$; *on représente cet espace par* $(2^X)_{L,D}$.

THÉORÈME 5. — *Les espaces* $(2^X)_{L,d}$ *et* $(2^X)_{L,D}$ *sont homéomorphes.*

THÉORÈME 6. — *Si l'ensemble* G *du système* $((A_i)_{i\in I_g})_{g\in G}$ *n'est pas fini, alors les espaces* $(2^X)_{L,D}$ *et* $(2^X)_{L,D}$ *ne sont pas compacts.*

(*) Séance du 21 janvier 1963.

([1]) Pour les notations, *voir* CASIMIR KURATOWSKI, *Topologie*, I, Warszawa, 1952.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Systèmes différentiels. Extension du cas péanien d'unicité à droite. Applications.* Note (*) de M. **Georges Marie Bouligand**, présentée par M. Henri Villat.

On étend à des systèmes différentiels d'ordre n la condition de Peano [1] pour l'unicité à droite des solutions de l'équation $y' = f(x, y)$, où il suffit que $f(x, y)$ soit non croissant en y. Moyennant d'autres conditions, les solutions de ces systèmes sont bornées. Un exemple concret est donné par les systèmes différentiels des concentrations d'une usine de séparation [2].

1. *Définitions.* — Étant donnée une suite finie de fonctions réelles $C_i(t) \geqq 0$ $(i = 1, \ldots, n)$ à deux vecteurs $U(t)$, $X(t)$ de R^n, on associe deux « *écarts* » *orientés* et une « *distance* » de la façon suivante : Pour toute valeur de t on effectue une partition sur $(1, \ldots, n)$ en deux ensembles $E[U(t), X(t)]$ et $\complement E[U(t), X(t)]$ tels que

$$\forall \alpha \in E[U(t), X(t)] \quad \Leftrightarrow \quad U_\alpha(t) > X_\alpha(t),$$

$$\forall \beta \in \complement E[U(t), X(t)] \quad \Leftrightarrow \quad U_\beta(t) \leqq X_\beta(t)$$

et l'on appelle *écarts orientés* de $U(t)$ et $X(t)$ les fonctions

$$[U(t), X(t)] = \sum_{\alpha \in E[U(t), X(t)]} C_\alpha(t)[U_\alpha(t) - X_\alpha(t)],$$

$$[X(t), U(t)] = \sum_{\beta \in \complement E[U(t), X(t)]} C_\beta(t)[X_\beta(t) - U_\beta(t)]$$

et *distance* $\mathcal{D}[U(t), X(t)]$ de $U(t)$ à $X(t)$ leur somme, soit

$$\mathcal{D}[U(t), X(t)] = [U(t), X(t)] + [X(t), U(t)] = \sum_{i=1}^{n} C_i(t)\,|U_i(t) - X_i(t)|.$$

2. *Systèmes différentiels* $(S.\,D.)_n$. — On considère le système différentiel

$$(S.\,D.)_n \qquad \frac{d}{dt}[C_i(t)X_i] = g_i(t, X) \qquad (i = 1, \ldots, n)$$

à fonctions réelles $C_i(t)$ et $g_i(t, X)$ définies sur le cylindre $\mathcal{C} = \mathcal{T} \times \mathcal{B}$ de hauteur $\mathcal{T}[t_0 \leqq t \leqq \infty]$ et de base $\mathcal{B}[0 \leqq X_i \leqq 1 \ (i = 1, \ldots, n)]$ et, en dehors, par les relations

$$g_i(t, U) = g_i(t, X)$$

telles que

$$(U_j \leqq 0) \Rightarrow X_j = 0; \quad (0 \leqq U_j \leqq 1) \Leftrightarrow X_j = U_j; \quad (U_j \geqq 1) \Rightarrow X_j = 1 \quad (i, j = 1, \ldots, n)$$

et satisfaisant aux conditions suivantes de Carathéodory [3] qui impliquent l'existence de solutions *absolument continues* $C(t)\ X(t)$ sur $\mathcal{T} \times R^n$:

1° les $C_i(t)$ sont *absolument continues* et *positives presque partout* sur $\mathcal{T}$;

2° sur $\mathcal{C}$ les fonctions $g_i(t, X)$ sont *mesurables* par rapport à t sur tout intervalle fini de $\mathcal{T}$ pour tout vecteur fixe X de $\mathcal{B}$, *continues* sur $\mathcal{B}$ par rapport à X pour *presque toutes* les valeurs fixes de t, et telles qu'il existe une fonction $M(t)$ *sommable* sur tout intervalle de $\mathcal{T}$ vérifiant les inégalités

$$|g_i(t, X)| \leqq M(t) \qquad (i = 1, \ldots, n).$$

On suppose, en outre, que les fonctions $g_i(t, X)$ vérifient l'inégalité

$$(\mathrm{H}_1) \qquad \sum_{\alpha \in E[U(t), X(t)]} g_\alpha(t, U) - g_\alpha(t, X) \leqq 0$$

dite hypothèse (H_1). Ces conditions entraînent les résultats suivants :

THÉORÈME 1. — *Les écarts orientés et la distance de deux solutions* absolument continues $C(t)\ U(t)$, $C(t)\ X(t)$ *d'un* $(\mathrm{S.\,D.})_n$ *satisfaisant aux conditions de Carathéodory et à l'hypothèse* (H_1) *sont des fonctions* absolument continues *et* non croissantes de t. *Par suite*, il n'existe qu'une solution absolument continue $C(t)\ X(t)$ issue à droite $(t > t_0)$ d'un vecteur initial $C(t_0)\ X(t_0)$.

THÉORÈME 2. — *Dans les conditions du théorème* 1 *et en admettant que les fonctions* $g_i(t, X)$ *vérifient presque partout sur* $\mathcal{T}$ *les inégalités*

$$(\mathrm{H}_2) \qquad g_i(t, \vec{0}) \geqq 0 \quad \text{et } g_i(t, \vec{1}) \leqq \frac{dC_i}{dt} \qquad (i = 1, \ldots, n),$$

les composantes $X_i(t)$ *de toute solution* $X(t)$ *de* $(\mathrm{S.\,D.})_n$ *demeurent dans* $[0, 1]$ *lorsqu'elles sont sur* $[0, 1]$ *pour* $t = t_0$.

3. *Systèmes différentiels mixtes* $(\mathrm{S.\,M.})_{m,n}$. — Un $(\mathrm{S.\,M.})_{m,n}$ se déduit d'un $(\mathrm{S.\,D.})_n$ en annulant identiquement un certain nombre de fonctions $C_i(t)$. Si $n - m > 0$ est ce nombre, $(\mathrm{S.\,M.})_{m,n}$ est composé de m équations différentielles et de $n - m$ équations implicites. Sans nuire à la généralité, on supposera que les $C_k(t)$ $(k = m + 1, \ldots, n)$ sont identiquement nuls. Ainsi,

THÉORÈME 3. — *Les propriétés énoncées dans les théorèmes* 1 *et* 2 *s'appliquent aux solutions de*

$$(\mathrm{S.\,M.})_{m,n} \qquad \begin{cases} \dfrac{d}{dt}[C_j(t)\, X_j] = g_j(t, X) & (j = 1, \ldots, m), \\ \qquad 0 \qquad\quad = g_k(t, X) & (k = m + 1, \ldots, n), \end{cases}$$

où les fonctions $g_i(t, X)$ $(i = 1, \ldots, n)$ *sont réduites par les relations*

$$C_k(t) \equiv 0, \qquad \frac{dC_k}{dt} \equiv 0, \qquad \ldots \qquad (k = m + 1, \ldots, n)$$

et où il est admis que :

1° *les fonctions* $C_j(t)$ *et* $g_j(t, X)$ *vérifient les conditions déjà posées au* 1° *et* 2° *du* n° 2;

2° *les fonctions* $g_j(t, X)$ *vérifient les inégalités* (H_1), (H_2) *et sont* non décroissantes *par rapport aux* X_k;

3° *il existe presque partout une variété linéaire à m dimensions où les fonctions* $g_k(t, X)$ *s'annulent et où elles admettent des dérivées partielles* $\partial g_k/\partial X_l$ $(l = m + 1, \ldots, n)$ *continues par rapport à* X *et telles que leur jacobien par rapport aux* X_l *n'est pas nul quel que soit* X *sur* $\mathcal{B}$ *pour presque toutes les valeurs de t.*

4. *Exemple* ([2]). — Au cours de la séparation d'un mélange d'éléments par une usine de n étages, les concentrations X_i $(i = 1, \ldots, n)$ d'un même élément sont reliées au temps t par un système différentiel du type

$$\frac{d}{dt}[C_i(t)X_i] + f_{ii}(t, X_i) - \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n} f_{i,j}(t, X_j) = \left[f_{i,i}(t, 1) - \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}} f_{i,j}(t, 1) + \frac{dC_i}{dt}\right] X_i^+(t)$$

$$(i = 1, \ldots, n),$$

où les fonctions

$$C_i(t),\ X_i(t),\ f_{i,j}(t, X_j) \qquad (i, j = 1, \ldots, n)$$

sont définies sur $\mathcal{C}[t_0 \leqq t \leqq \infty;\ 0 \leqq X_i \leqq 1\ (i = 1, \ldots, n)]$ et telles que :

1° les $C_i(t)$ sont absolument continues et $\geqq 0$ sur $\mathcal{T}[t_0 \leqq t \leqq \infty]$;

2° les fonctions $X_i^+(t)$ sont mesurables et données sur l'intervalle $[0, 1]$;

3° les fonctions $f_{i,j}(t, X_j)$ sont mesurables par rapport à t sur tout intervalle fini de $\mathcal{T}$ pour toute valeur fixe de X_j, continues par rapport à X_j pour presque toutes les valeurs fixes de t, non décroissantes par rapport à X_j et identiquement nulles pour $X_j = 0$;

4° les fonctions

$$s_j(t, X_j) = f_{j,j}(t, X_j) - \sum_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{n} f_{i,j}(t, X_j) \qquad (j = 1, \ldots, n)$$

sont non décroissantes par rapport à X_j (et supérieures ou égales à zéro);

5° les dérivées dC_i/dt satisfont presque partout aux inégalités

$$f_{i,i}(t, 1) - \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n} f_{ij}(t, 1) + \frac{dC_i}{dt} \geqq 0 \qquad (i = 1, \ldots, n);$$

6° les fonctions $f_{i,i}(t, 1)$ sont sommables sur tout intervalle fini de $\mathcal{T}$.

Les propriétés générales de ce système sont contenues dans l'énoncé du théorème 3.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) G. PEANO, *Math. Ann.*, 37, 1890, p. 227.

(2) G. M. BOULIGAND, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2719.

(3) C. CARATHÉODORY, *Vorlesungen über reelle funktionen*, Teubner, Berlin, 1927.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la désintégration des mesures.* Note (*) de M. **Michel Métivier**, transmise par M. Louis Antoine.

Le but de la présente Note est d'énoncer quelques résultats précisant et complétant un théorème de M. Jirina ([1]) relatif à l'existence de « probabilités conditionnelles régulières ». Ces résultats appliqués aux mesures sur les espaces localement compacts donnent un théorème nouveau (cor. 6).

1. *Définition.* — Soit μ une mesure définie sur une tribu $\mathcal{M}$ de parties de X, et soit $\mathcal{T}$ une tribu de partie de T sur laquelle on considère l'image ν de μ par une application $(\mathcal{M}, \mathcal{T})$-mesurable Π. On appelle *désintégration de μ relativement à* Π la donnée pour tout $t \in T$ d'une mesure $p(t, .)$ définie sur une tribu $\mathcal{M}_t$ de parties de X et satisfaisant aux conditions suivantes, où $(\hat{\mathcal{T}}, \hat{\nu})$ désigne la complétion de $(\mathcal{T}, \nu)$:

d.1. Pour tout $M \in \mathcal{M}$ de mesure μ finie, on a $M \in \mathcal{M}_t$ pour $\hat{\nu}$-presque tout $t \in T$. L'application $t \to p(t, M)$ définie ainsi $\hat{\nu}$-presque partout est $\hat{\nu}$-intégrable et l'on a :

$$\mu(\Pi^{-1}(A) \cap M) = \int_A p(t, M)\, d\hat{\nu} \quad \text{pour tout } A \in \mathcal{T};$$

d.2. Les mesures $p(t, .)$ sont positives bornées de norme 0 ou 1.

Si, pour tout $M \in \mathcal{M}$, on a, non seulement $M \in \mathcal{M}_t$ pour $\hat{\nu}$-presque tout t (condition *d*.1), mais $M \in \mathcal{M}_t$ pout tout $t \in T$, nous dirons que nous avons une *désintégration stricte*.

2. *Problème.* — On constate aisément que les hypothèses de M. Jirina conduisent à une situation qui peut être décrite de la façon suivante : une pseudo-topologie ([2]) étant définie sur un ensemble X par la donnée d'un ensemble $\mathcal{O}$ de pseudo-ouverts (nous dirons ouverts) stable pour l'union dénombrable et l'intersection finie, et contenant $\emptyset$ et X, on considère un ensemble $\mathcal{C}$ stable pour l'union finie de parties de X, pseudo-fermées et telles que

2.1. Tout recouvrement dénombrable ouvert d'un élément $C \in \mathcal{C}$, contient un recouvrement fini. Nous dirons que les C sont «*pseudo-compacts*»;

2.2. Pour tout recouvrement ouvert fini $\{O_i\}_{i=1,\ldots,n}$ d'un $C \in \mathcal{C}$, il existe n éléments C_i de $\mathcal{C}$ tels que $C_i \subset O_i$ pour tout $i = 1, \ldots, n$ et $C \subset \bigcup_{i=1}^{n} C_i$. Nous exprimerons cette hypothèse dans ce qui suit en disant que $\mathcal{C}$ est « *riche* » ([3]).

Soit alors une mesure μ bornée, définie sur la tribu $\mathcal{B}$ engendrée par $\mathcal{C}$ ([4]), et possédant la propriété suivante :

(C) Pour tout $B \in \mathcal{B}$, on a

$$\mu(B) = \sup_{\substack{C \in \mathcal{C} \\ C \subset B}} \mu(C).$$

Le résultat de M. Jirina peut essentiellement se formuler ainsi : *lorsque la tribu $\mathcal{T}$ admet un système dénombrable de générateurs, il existe une désintégration stricte de μ par rapport à* Π.

Ce théorème ne précise pas les propriétés de régularité des mesures $p(t, .)$. Notamment, lorsqu'on désintègre une mesure de Borel régulière sur un espace compact ([5]), obtient-on des mesures $p(t .)$, qui soient des mesures de Borel-régulières? Nous voulons donc énoncer, dans le cadre général que nous venons d'esquisser, des résultats précisant le théorème de Jirina et donnant des résultats nouveaux dans le cadre topologique.

3. *Définitions.* 3.1. — $\mathcal{C}$ étant un ensemble de fermés pour une pseudo-topologie définie sur X par un ensemble $\mathcal{O}$ d'ouverts, une *mesure positive borélienne $\mathcal{C}$-régulière* est une mesure positive définie sur la tribu $\mathcal{B}$ engendrée par $\mathcal{O}$ (tribu des boréliens), finie sur $\mathcal{C}$ et telle que :

3.1.1. pour tout $O \in \mathcal{O}$, on a

$$\mu(O) = \sup_{\substack{C \in \mathcal{C} \\ C \subset O}} \mu(C);$$

3.1.2. pour tout $B \in \mathcal{B}$, on a

$$\mu(B) = \inf_{\substack{O \in \mathcal{O} \\ O \supset B}} \mu(O).$$

La mesure ci-dessus envisagée en 2. est une telle mesure.

3.2. Une mesure μ sera dite *mesure de Lebesgue $\mathcal{C}$-régulière* si elle est la complétion d'une mesure borélienne $\mathcal{C}$-régulière.

Dans ([6]), la fonction d'ensembles associée à une mesure de Radon positive bornée est une mesure de Lebesgue $\mathcal{K}$-régulière bornée ($\mathcal{K}$ désignant l'ensemble des compacts de X).

4. Théorème (désintégration d'une mesure borélienne). — *Soit $\mathcal{C}$ un ensemble stable pour l'union finie et riche ([3]) de fermés pour la pseudo-topologie donnée sur* X, *et soit $\overline{\mathcal{C}}$ l'ensemble des fermés qui sont parties d'un élément de $\mathcal{C}$. On suppose que $\mathcal{C}$ vérifie l'une des deux hypothèses suivantes :*

a. les éléments de $\mathcal{C}$ sont pseudo-compacts,

ou

a'. $\mathcal{C}$ est une classe compacte au sens de E. Marczewski ([7]), telle que pour tout $C \in \mathcal{C}$ *et tout recouvrement ouvert dénombrable $\mathcal{D}$ de* C, *il existe un recouvrement ouvert* $\{O_n\}$ *$\mathcal{D}$-fin de* C, *tel que pour tout n,* $C \cap \bigcup O_n \in \mathcal{C}$.

Soit μ *une mesure borélienne* $\mathcal{C}$*-régulière positive* σ*-finie sur la tribu* $\mathcal{B}$ *des boréliens de* X *et* Π *une application* $(\mathcal{B}, \mathcal{T})$*-mesurable de* X *dans un ensemble* T *pourvu d'une tribu* $\mathcal{T}$ *de parties admettant un système dénombrable* $\mathcal{U}$ *de générateurs.*

Alors μ *admet une désintégration stricte* $t \to p(t, .)$ *relativement à* Π, *possédant les propriétés suivantes :*

4.1. *Les mesures* $p(t, .)$ *sont des mesures boréliennes* $\overline{\mathcal{C}}$*-régulières;*

4.2. *Pour tout* $t \in \mathrm{T}$, *la mesure* $p(t, .)$ *est portée par :*

$$\Pi^{-1}\left[\bigcap_{\substack{A \ni t \\ A \in \mathcal{A}}} A\right],$$

où $\mathcal{A}$ *désigne l'anneau booléen dénombrable d'unité* T *engendré par* $\mathcal{U}$.

La démonstration de ce théorème s'effectue essentiellement suivant la méthode suivie par Jirina, mais en utilisant un théorème de génération de mesure plus élaboré que celui qu'il utilise ([8]).

Dans le but de faire la liaison avec [([6]), chap. VI] (*voir* la remarque 3.2 ci-dessus) nous sommes amené à énoncer :

5. Théorème (désintégration d'une mesure de Lebesgue). — *Soient* X, $\mathcal{C}$, $\overline{\mathcal{C}}$, T *et* $\mathcal{T}$ *satisfaisant aux hypothèses du théorème 4. Soit* μ *une mesure positive de Lebesgue* $\mathcal{C}$*-régulière et* σ*-finie sur* X, *définie sur une tribu* $\mathcal{M}$ *et soit* Π *une application* $(\mathcal{M}, \mathcal{T})$*-mesurable.*

Alors, il existe une désintégration $t \to p(t, .)$ *de* μ *relativement à* Π *possédant les propriétés suivantes :*

5.1. *Les mesures* $p(t, .)$ *sont des mesures de Lebesgue* $\overline{\mathcal{C}}$*-régulières;*

5.2. *Pour tout* $t \in \mathrm{T}$, *la mesure* $p(t, .)$ *est portée par*

$$\Pi^{-1}\left[\bigcap_{\substack{A \ni t \\ A \in \mathcal{A}}} A\right],$$

où $\mathcal{A}$ *désigne l'anneau booléen d'unité* T *engendré par* $\mathcal{U}$.

On peut énoncer un corollaire immédiat de ces théorèmes. On remarquera que la condition de métrisabilité sur X, imposée dans [([6]), chap. VI.] est supprimée.

6. Corollaire. — *Si* X *est un espace topologique compact,* T *un espace topologique de Hausdorff à base dénombrable,* μ *une mesure de Lebesgue* $\mathcal{K}$*-régulière [resp. une mesure de Borel régulière, resp. une mesure de Baire* ([5])] *et* Π *une application* μ*-mesurable (resp. borélienne, resp. de Baire-mesurable) de* X *dans* T *muni de la tribu de ses boréliens, il existe une désintégration (resp. désintégration stricte)* $t \to p(t, .)$ *de* μ *relativement à* Π *telle que :*

6.1. *Les mesures* $p(t, .)$ *sont des mesures de Lebesgue* $\mathcal{K}$*-régulières (resp. de Borel régulières, resp. de Baire);*

6.2. *Pour tout* $t \in \mathrm{T}$ *la mesure* $p(t, .)$ *est portée par* $\Pi^{-1}(\{t\})$.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) M. JIRINA, *Czech. Mat. J.*, 9, nº 3, 1959, p. 445.

(2) *Voir* O. M. NIKODÝM, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 16.

(3) *Cf.* G. CHOQUET, *Ann. Inst. Fourier*, 5, 1953-1954, p. 181.

(4) En fait, dans l'article de Jirina, $\mathcal{B}$ n'est pas engendré par $\mathcal{C}$, mais est telle que pour tout $C \in \mathcal{C}$, $\mathcal{B} \cap C$ soit engendrée par $\mathcal{C} \cap C$. Jirina montre que, pour le problème qui nous préoccupe, la différence n'est pas essentielle, en raison de la régularité de μ [condition (C)].

(5) « de Borel régulière et de Baire » au sens de Halmos, *Measure theory*, 1951.

(6) BOURBAKI, *Intégration*.

(7) *Fund. Mat.*, 40, 1953, p. 113-124.

(8) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 491 et 654.

(*Faculté des Sciences, place Pasteur, Rennes.*)

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Points extrémaux associés; frontières de Šilov et Choquet : application aux cônes de fonctions semi-continues* [1]. Note (*) de M. **Gunter Lumer**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Cette Note prolonge une Note antérieure.

Sauf avis contraire, les notations sont celles de la Note antérieure, que nous appellerons [I] par la suite. F étant comme défini dans 3, [I], c'est-à-dire un ensemble de fonctions s. c. i. à valeurs dans $R + \infty$, nous désignons par $\mathcal{E}(F)$, la frontière de Choquet de F au sens de Bauer [(2), (3)] [$\mathcal{E}(F)$ est donc un sous-ensemble de E]. Faisant suite aux considérations de 3, [I], et utilisant le théorème 10 de [I], on étend la caractérisation géométrique donnée par Bishop et de Leeuw (4) pour $\mathcal{E}(F)$, lorsque F est un sous-espace linéaire de fonctions continues.

Théorème 11. — *Pour* $\xi \in E$, *désignons par* y_ξ *l'élément de* G *défini par* $y_\xi(x) = x(\xi)$, $\forall x \in X$. *Alors*

$$\{y_\xi : \xi \in \mathcal{E}(F)\} = \mathcal{E}_G(F).$$

De là, à l'aide du théorème 3′ et corollaire 4′ de [I], on a :

Corollaire (H. Bauer). — *Soit* F *un ensemble de fonctions réelles semi-continues inférieurement,* $> -\infty$ *sur un espace compact séparé. Alors la frontière de Choquet* $\mathcal{E}(F)$ *de* F *n'est pas vide; de plus, tout* $x \in F$ *atteint son minimum sur* $\mathcal{E}(F)$.

On a encore [comparer (4), lemme 4.5, qui est un cas particulier] :

Corollaire 12. — *Soit* V *un sous-espace linéaire de* $C_r(E)$, F *comme plus haut,* F_1 *le cône engendré par* F *et* V. *Alors* $\mathcal{E}(F)$ *est contenu dans le sous-ensemble des points de* E *qui ne sont pas distingués de ceux de* $\mathcal{E}(F_1)$ *par les éléments de* F.

Remarquons pour plus tard, qu'en particulier si F sépare E, $\mathcal{E}(F) \subset \mathcal{E}(F_1)$ [ceci est d'ailleurs évident à partir de la définition de $\mathcal{E}(F)$, et ne nécessite pas le corollaire 12]. Pour appliquer les résultats géométriques de [I] au cas de cônes de fonctions s. c. i., en vue de conclusions en termes de $\mathcal{E}(F)$ ou $\mathcal{S}(F)$, on utilise, d'une part la possibilité de plonger un sous-ensemble M de E, dans G, au moyen de $\xi \to y_\xi \in G$, et, d'autre part, la possibilité de « récupérer » la topologie de E à partir de celle de G (c'est-à-dire de la topologie induite par la dualité sur Y) si F possède « suffisamment de fonctions » (ou en élargissant F convenablement, si nécessaire). Ainsi, soit M un sous-ensemble fermé de E tel que

$$\inf\{x(\xi) : \xi \in E\} = \inf\{x(\xi) : \xi \in M\}, \quad \forall x \in F;$$

F étant comme défini plus haut. Soit K_M le cône de toutes les fonctions réelles continues non négatives sur E, s'annulant identiquement sur M. Alors M possède par rapport au cône F_1 engendré par F et K_M, la même

propriété que par rapport à F. Si F sépare les points de E on a encore $\mathcal{E}(F) \subset \mathcal{E}(F_1)$. En plongeant M dans G, comme décrit plus haut, on tire du théorème 5′ de [I] :

Théorème (H. Bauer). — *Soit* E *compact séparé,* F *une famille de fonctions sur* E, *s. c. i. à valeurs réelles,* $> -\infty$, *fermée sous l'addition et séparant les points de* E. *Alors il existe un plus petit ensemble fermé, à savoir la fermeture de la frontière de Choquet,* $\mathcal{E}(F)$, *de* F, *sur lequel toute fonction de* F *atteint son minimum.*

Une caractérisation de la frontière de Šilov en termes des points extrémaux d'un convexe compact, valable pour des espaces linéaires de fonctions continues, a été donnée par Bohnenblust et Karlin [5]. Plus haut nous avons caractérisé la frontière de Choquet d'un ensemble F de fonctions réelles s. c. i. en termes des points F-extrémaux d'un convexe compact; et en particulier ces derniers sont toujours des « homomorphismes » qui correspondent à des points de E [en fait de $\mathcal{E}(F)$]. La situation est moins simple, en ce qui concerne dans le cas général, la relation de $\mathfrak{S}(F)$ avec $\mathfrak{S}_G(F)$. On peut montrer qu'en plongeant $\mathfrak{S}(F)$ dans G, on n'obtient pas même toujours un sous-ensemble de $\mathfrak{S}_G(F)$. Par contre, la caractérisation de [5] reste valable pour des cônes de fonctions continues réelles :

Proposition 13. — *Soit* F *un ensemble de fonctions continues réelles sur* E *compact séparé, fermé sous l'addition et séparant les points de* E. *Alors*

$$\mathfrak{S}(F) = \{ \xi \in E : y_\xi \in \mathfrak{S}_G(F) \}.$$

Retournons maintenant à la situation générale de 3, [I]. Soit P l'ensemble des parties de E, $S \subset E$, et $\mathfrak{T} \subset E \times P$. Nous faisons ici par rapport à S et $\mathfrak{T}$ les hypothèses analogues à celles faites pour les ensembles désignés S et $\mathfrak{T}$ à la fin de 2, [I]. Les points « stables » de E par rapport à $\mathfrak{T}$, sont définis comme dans la définition 7 de [I]. [C'est la situation considérée par H. Bauer dans [6]]. Observons qu'en vertu du théorème 3′ de [I], et du théorème 11, pour toute F-face H de G, il existe $\xi \subset \mathcal{E}(F)$, tel que $y_\xi \in H$. L'image de S sous $\xi \to y_\xi$, a une intersection non vide avec toute F-face si (et clairement seulement si) $S \supset \mathcal{E}(F)$. De [I], théorème 8, on tire :

Théorème 14. — *Soit* F *un ensemble de fonctions réelles s. c. i.,* $> -\infty$, *sur* E *compact séparé, et séparant deux points non stables quelconques de* E. *Soient* S *et* $\mathfrak{T}$ *comme décrit plus haut, et supposons encore* $S \supset \mathcal{E}(F)$. *Alors* $\forall x \in F$, *le minimum de* x *sur* E *est atteint en un point stable de* $\mathcal{E}(F)$.

Laissons maintenant de côté l'hypothèse $x(\xi) > -\infty$, $\forall x \in X$; mais supposons, par contre, $S = E$. Ce cas, quant à la stabilité, se ramène de suite au théorème précédent en remplaçant F par la famille de fonctions $\{ e^x : x \in F \}$. Par contre, cette transformation ne préserve pas les frontières de Choquet [d'ailleurs, dans la situation présente, $\mathcal{E}(F)$ peut être vide, et la dernière partie de la conclusion du théorème 15 n'est plus valable]. On obtient

THÉORÈME (H. Bauer). — *Soit* F *une famille de fonctions s. c. i. sur* E, *à valeurs dans* $\overline{R}$, *séparant deux points non stables quelconques de* E. *Soient* S *et* $\mathfrak{F}$ *comme plus haut* (S = E). *Alors* $\forall x \in F$, *le minimum* (*dans* $\overline{R}$) *de* x *est atteint en un point stable.*

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) Ce travail a été subventionné par National Science Foundation; grant 60-2647.

(2) Dans le travail de Bauer cité, la définition de $\mathcal{E}$ (F) présuppose que F sépare les points de E. Pour le cas général, il faut substituer dans l'égalité (1.3), p. 95 de (3), $\{\varepsilon_x\}$ par l'ensemble des mesures portées par les points de E qui ne peuvent être séparés de x par les fonctions considérées.

(3) H. BAUER, *Ann. Inst. Fourier*, 11, 1961, p. 89-136.

(4) E. BISHOP et K. DE LEEUW, *Ann. Inst. Fourier*, 9, 1959, p. 305-331.

(5) H. BOHNENBLUST et S. KARLIN, *Ann. Math.*, 62, 1955, p. 217-229.

(6) H. BAUER, *Arch. Math.*, 11, 1960, p. 200-205.

(*University of Washington et Université de Grenoble.*)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Propriétés des applications « prox ».* Note (*) de M. **Jean-Jacques Moreau**, présentée par M. Jean Leray.

1. Dans une Note précédente ([1]), nous avons considéré, définie sur un espace hilbertien réel H, une fonction f, à valeurs dans $]-\infty, +\infty]$ *convexe et semi-continue inférieurement*, non partout égale à $+\infty$ (en abrégé : *fonction* csci). Quel que soit $z \in H$, la fonction $u \to (1/2)\|u-z\|^2 + f(u)$ présente un minimum strict en un point noté $\mathrm{prox}_f\, z$. On obtient ainsi un type usuel d'applications de H dans lui-même; exemples d'applications prox : l'application identique, toute application constante, toute homothétie de centre quelconque et de rapport ≤ 1 ou, plus généralement, toute application linéaire autoadjointe de norme ≤ 1, enfin la *projection* sur tout ensemble fermé convexe (en particulier la projection orthogonale sur une variété linéaire fermée). Deux fonctions csci engendrent la même application prox si et seulement si elles diffèrent par une constante.

2. La clef de la théorie est le *théorème des fonctions duales*, démontré dans la même Note. On considère la fonction csci

$$y \to g(y) = \sup_{x \in H} [(x \mid y) - f(x)]$$

dite *fonction duale* ([2]) de f (il y a réciprocité entre f et g). Deux points $x \in H$ et $y \in H$ sont dits *conjugués* par rapport au couple (f, g) si $f(x) + g(y) = (x \mid y)$ et l'on énonce :

Tout $z \in H$ est égal à la somme de $x = \mathrm{prox}_f\, z$ et de $y = \mathrm{prox}_g\, z$; x et y sont conjugués par rapport à (f, g) et c'est là l'unique décomposition de z en somme de deux termes conjugués par rapport à (f, g).

Nous passons ici en revue, sans démonstration, quelques faits notables de la théorie des applications prox ([3]).

3. Une application prox *contracte les distances*, c'est-à-dire que, quels que soient $z \in H$ et $z' \in H$,

$$\|\mathrm{prox}_f\, z - \mathrm{prox}_f\, z'\| \leq \|z - z'\|.$$

Il en résulte que l'application est continue de H fort dans H fort. L'image réciproque d'un point est un ensemble fermé *convexe* (éventuellement vide).

Les *points fixes* de l'application prox_f sont les points de H où la fonction f atteint son éventuelle borne inférieure : l'ensemble de ces points est fermé convexe (éventuellement vide).

4. Si la valeur minimale de la fonction $u \to (1/2)\|u-z\|^2 + f(u)$ est étudiée comme fonction de z, à savoir

$$z \to \varphi(z) = \frac{1}{2}\|y\|^2 + f(x)$$

(où $x = \mathrm{prox}_f\, z$ et $y = z - x = \mathrm{prox}_g\, z$), on trouve que cette fonction numérique finie est *convexe et différentiable au sens de Fréchet* (donc continue

sur H fort) : son *gradient* au point z n'est autre que $y = \mathrm{prox}_g z$; nous disons que φ est une *fonction primitive* de l'application prox_g.

La duale de φ est la fonction

$$v \to \theta(v) = \frac{1}{2}\|v\|^2 + g(v). \tag{1}$$

Deux points $z \in \mathrm{H}$ et $v \in \mathrm{H}$ sont conjugués par rapport au couple (φ, θ) si et seulement si $v = \mathrm{prox}_g z$.

Dans le cas particulier où f est la *fonction indicatrice* d'un ensemble fermé convexe C (c'est-à-dire $f = 0$ sur C et $f = +\infty$ hors de C), de sorte que $x = \mathrm{prox}_f z$ est la *projection* de z sur C, on retrouve un résultat classique : la fonction numérique finie $z \to 2\varphi(z)$, carré de la distance de z à C, est convexe, différentiable et son gradient est $2y = 2(z - x)$.

5. Nous disons qu'une application $z \to p(z)$ de H dans lui-même est un *sous-gradient* d'une fonction numérique (finie) φ si, quel que soit $z \in \mathrm{H}$, la fonction affine continue de « pente » $p(z)$, égale à φ au point z, c'est-à-dire la fonction

$$\zeta \to (\zeta - z \mid p(z)) + \varphi(z)$$

est minorante de φ sur H (cela implique que φ est csci, puisque enveloppe supérieure de cette famille de fonctions affines continues).

Si une application p est un sous-gradient d'une fonction numérique φ et si cette application contracte les distances, c'est une application prox [la fonction φ est alors différentiable au sens de Fréchet et admet p comme gradient proprement dit; sa duale θ permet de construire, par la relation (1), la fonction g telle que $p = \mathrm{prox}_g$].

De là résulte immédiatement que si α_i est une famille finie de nombres positifs tels que $\sum \alpha_i \leq 1$ et p_i une famille d'applications prox, la combinaison $p = \sum \alpha_i p_i$ est une application prox.

6. A la théorie des applications prox se rattachent encore les propriétés suivantes :

La fonction numérique $z \to \mathfrak{Q}(z) = (1/2)\|z\|^2$ est l'unique fonction csci *égale à sa duale.*

Nous disons qu'une fonction numérique convexe φ est *moins convexe* que $\mathfrak{Q}$ s'il existe une fonction numérique convexe γ telle que $\varphi + \gamma = \mathfrak{Q}$; on montre alors :

Pour qu'une fonction csci *soit moins convexe que $\mathfrak{Q}$, il faut et il suffit qu'elle soit fonction primitive d'une application* prox.

De même, nous disons qu'une fonction θ est *plus convexe* que $\mathfrak{Q}$ s'il existe g, fonction convexe à valeurs dans $]-\infty\ +\infty]$, telle que $\theta = \mathfrak{Q} + g$ et l'on a l'énoncé :

Pour qu'une fonction csci *soit plus convexe que $\mathfrak{Q}$, il faut et il suffit que sa duale soit moins convexe que $\mathfrak{Q}$.*

7. Soit f une fonction csci, g sa duale et soit $x \in H$. Pour qu'il existe une fonction affine continue (notons-la : $z \to (y \mid z) - \alpha$, où $y \in H$ et $\alpha \in \mathbf{R}$) *minorante de f exacte au point x* [c'est-à-dire telle que $f(x) = (y \mid x) - \alpha$], il faut et il suffit que x possède un conjugué (à savoir : y) relativement au couple (f, g). Nous appelons *assise* de la fonction f l'ensemble A des x possédant cette propriété. Il résulte du théorème des fonctions duales que cet ensemble est l'image de H par l'application prox_f; donc A n'est pas vide.

On montre que f est déterminée par les valeurs qu'elle prend sur son assise A : cette fonction est égale à la *régularisée* csci de sa restriction à A (c'est-à-dire la plus grande fonction csci sur H qui soit majorée par cette restriction; elle a la valeur $+\infty$ hors de l'enveloppe fermée convexe de A). Il en résulte aussi que f est égale à l'enveloppe supérieure de la famille de ses minorantes affines continues *exactes*. Pour tout dire ces deux propriétés s'étendent au-delà du cas des espaces hilbertiens, mais elles ne sont pas vraies sur un espace vectoriel topologique localement convexe séparé quelconque. Sur un tel espace une fonction csci est toujours l'enveloppe supérieure de la famille (certainement non vide) de ses minorantes affines continues : pour construire cette enveloppe on peut évidemment se restreindre aux minorantes *maximales* (c'est-à-dire aux minorantes affines continues non majorées par une autre minorante affine de même pente), mais il peut arriver qu'aucune de ces minorantes maximales ne soit *exacte*.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2897.

(2) Pour l'étude générale de cette notion, sur un couple d'espaces vectoriels topologiques F et G en dualité (ici F = G = H), *cf.* : J.-J. MOREAU, *Fonctions convexes en dualité*, Faculté des Sciences de Montpellier, Séminaires de Mathématiques, 1962 (multigraphié, 18 pages).

(4) Nous renvoyons, pour les démonstrations à J.-J. MOREAU, *Applications « prox »*, Faculté des Sciences de Montpellier, Séminaires de Mathématiques, 1963 (multigraphié, 20 pages).

(*Faculté des Sciences, Montpellier.*)

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur certaines équations différentielles indéterminées à deux fonctions inconnues du deuxième et troisième ordre qui apparaissent dans l'hydrodynamique.* Note (*) de M. **Ivan Bandić**, présentée par M. René Garnier.

1. Il s'agit de l'équation différentielle du deuxième ordre

$$(1)\quad \Delta_2(\theta)+[a_0\Delta_1(f')+a_1\Delta_1(f)+a_2]\Delta_1(\theta)+b_0f^2+b_1f'=0 \qquad (a_\nu=\text{Cte},\ b_\nu=\text{Cte})$$

et de l'équation du troisième ordre

$$(2)\qquad \Delta_3(\theta)+a_0\Delta_2(\theta)f+a_1\Delta_1(\theta)f'+a_2f''=0 \qquad (a_\nu=\text{Cte}),$$

où $\theta=\theta(x)$ et $f=f(x)$ sont des fonctions inconnues.

On désigne, en outre, par le symbole $\Delta_n(u)$ la $n^{\text{ième}}$ dérivée relative de la fonction $u=u(x)$ que M. Petrović ([1]), introduit au moyen de la définition $\Delta_n(u)=(1/u)(d^nu/dx^n)$.

De tous les rapports entre les dérivées relatives on utilise ici

$$\Delta_1(uv)=\Delta_1(u)+\Delta_1(v); \qquad \Delta_1\left(\frac{u}{v}\right)=\Delta_1(u)-\Delta_1(v);$$

$$\Delta_2(u)=\Delta'_1(u)+\Delta_1^2(u); \qquad \Delta_3(u)=\Delta''_1(u)+3\,\Delta_1(u)\Delta'_1(u)+\Delta_1^3(u).$$

1.1. On démontre dans le présent travail que la solution $\{\theta(x), f(x)\}$ de l'équation (1) et de l'équation (2) peut être exprimée, dans certains cas, sous la forme

$$(3)\qquad \theta=\theta(x,\lambda,c_1,c_2), \qquad f=f(x,\lambda,c_1,c_2),$$

où c_1 et c_2 sont des constantes arbitraires et $\lambda=\lambda(x)$ une fonction arbitraire. Les résultats obtenus sont ensuite appliqués à certaines équations (1) et (2) de l'Hydrodynamique.

2. L'équation (1) est intégrable, par exemple, si :

a. $a_0=0$;

b. $a_1=a_2=b_0=0$.

2.1. Soit d'abord $a_0=0$, dans ce cas l'équation (1) devient

$$(4)\qquad \Delta_2(\theta)+[a_1\Delta_1(f)+a_2f]\Delta_1(\theta)+b_0f^2+b_1f'=0.$$

Lorsqu'on introduit en (4) la fonction $\lambda=\lambda(x)$ par la voie de substitution :

$$(5)\qquad \Delta_1(\theta)=f\lambda, \qquad \text{c'est-à-dire}\quad \theta=c_1\exp\int f\lambda\,dx,$$

on arrive à l'équation de Bernoulli selon la fonction inconnue f,

$$[(a_1+1)\lambda+b_1]f'+(\lambda^2+a_2\lambda+b_0)f^2+\lambda' f=0.$$

d'où l'on trouve

(6) $$f = \varphi\left[c_2 + \int (\lambda^2 + a_2\lambda + b_0)\varphi^{a_1+2}\,dx\right]^{-1}, \qquad \varphi = [(a_1+1)\lambda + b_1]^{-\frac{1}{a_1+1}}.$$

Par conséquent, une solution de (4) est donnée par les relations (5) et (6).

Exemples. — 1° La solution de l'équation différentielle

(7) $$\Delta_2(\theta) + \left[\frac{3}{2}\Delta_1(f) - 2f\right]\Delta_1(\theta) + f^2 - \left(\beta + \frac{3}{2}\right)f' = 0 \qquad (\beta = \text{Cte}),$$

laquelle apparaît dans un problème de l'Hydrodynamique [2], est d'après (5) et (6) :

(8) $$\theta = c_1 \exp \int f\lambda\,dx; \quad f = \varphi\left[c_2 + \int (\lambda - 1)^2 \varphi^{\frac{3}{2}}\,dx\right]^{-1}, \quad \varphi = \left[\frac{5}{2}\lambda + \left(\beta + \frac{3}{2}\right)\right]^{-\frac{2}{5}}$$

2° Un autre problème de l'Hydrodynamique [3], est réduit à l'équation

(9) $$\Delta_2(\theta) + \sigma f \Delta_1(\theta) - \sigma n(2 - \beta)f' = 0 \qquad (\sigma = \text{Cte},\ n = \text{Cte},\ \beta = \text{Cte}).$$

La solution de (9) est, d'après (5) et (6),

(10) $$\theta = c_1 \exp \int f\lambda\,dx, \quad f = \varphi\left[c_2 + \int \lambda(\lambda + \sigma)\varphi^2\,dx\right]^{-1}, \quad \varphi = [\lambda - n\sigma(2 - \beta)]^{-1}.$$

2.2. Soit maintenant $a_1 = a_2 = b_0 = 0$, dans ce cas l'équation (1) devient

(11) $$\Delta_2(\theta) + a_0\Delta_1(f')\Delta_1(\theta) + b_1 f' = 0.$$

En introduisant la fonction $\lambda = \lambda(x)$ au moyen de la substitution

(12) $$\Delta_1(\theta) = f'\lambda, \quad \text{c'est-à-dire} \quad \theta = c_1 \exp \int f'\lambda\,dx,$$

on arrive à l'équation différentielle du deuxième ordre

(13) $$(a_0 + 1)\lambda f'' + \lambda^2 f'^2 + (b_1 + \lambda')f' = 0,$$

dont une solution est

(14) $$f = (a_0 + 1)\int \varphi\left(c_2 + \int \varphi\lambda\,dx\right)^{-1} dx; \qquad \varphi = \lambda^{-\frac{1}{a_0+1}} \exp\left(-\frac{b_1}{a_0 + 1}\int \frac{dx}{\lambda}\right).$$

Une solution de (11) est donc donnée par les relations (12) et (14).

Exemple. — L'équation différentielle [2]

(15) $$\Delta_2(\theta) + 3\,\Delta_1(f')\Delta_1(\theta) - (\beta + 3)f' = 0 \qquad (\beta = \text{Cte})$$

apparaît aussi dans l'Hydrodynamique. La solution de (15) est, d'après (12) et (14)

(16) $$\theta = c_1 \exp \int f'\lambda\,dx, \quad f = 4\int \varphi\left(c_2 + \int \varphi\lambda\,dx\right)^{-1} dx, \quad \varphi = \lambda^{-\frac{1}{4}} \exp \frac{\beta + 1}{4}\int \frac{dx}{\lambda}.$$

3. Lorsqu'on introduit dans (2) les fonctions $z(x)$, $\varphi(x)$ et $\varepsilon(x)$ par la voie de substitution :

$$(17)\quad \Delta_1(f) = \varphi\varepsilon + \Delta_1(z), \qquad \Delta_1(\theta) = \varphi, \qquad \text{c'est-à-dire} \quad f = c_1 z \exp\int \varphi\varepsilon\, dx,$$
$$\theta = c_2 \exp\int \varphi\, dx,$$

on arrive à l'équation différentielle

$$a_2 z'' + (2a_2\varepsilon + a_1)\varphi z' + [(a_2\varepsilon + a_0)\varphi' + (a_2\varepsilon^2 + a_1\varepsilon + a_0)\varphi^2 + a_2\varepsilon'\varphi] z$$
$$= -(\varphi'' + 3\varphi\varphi' + \varphi^3)\exp\left(-\int \varphi\varepsilon\, dx\right),$$

laquelle sous la condition

$$(18)\qquad (a_2\varepsilon + a_0)\varphi' + (a_2\varepsilon^2 + a_1\varepsilon + a_0)\varphi^2 + a_2\varepsilon'\varphi = 0$$

se réduit à l'équation intégrable selon la fonction inconnue z,

$$(19)\qquad a_2 z'' + (2a_2\varepsilon + a_1)\varphi z' = -(\varphi'' + 3\varphi\varphi' + \varphi^3)\exp\left(-\int \varphi\varepsilon\, dx\right).$$

Or, (18) est une équation de Bernoulli, dont une solution particulière est

$$(20)\qquad \varphi = \left[(a_2\varepsilon + a_0)\int \frac{a_2\varepsilon^2 a_1\varepsilon + a_0}{(a_2\varepsilon + a_0)^2}\, dx\right]^{-1}$$

et de (19) on trouve

$$(21)\qquad z = \int\left(\lambda\int\frac{\psi}{\lambda}\, dx\right)dx; \qquad \lambda = \exp\left(-\frac{1}{a_2}\int(2a_2\varepsilon + a_1)\varphi\, dx\right),$$

où

$$\psi = -\frac{1}{a_2}(\varphi'' + 3\varphi\varphi' + \varphi^3)\exp\left(-\int \varphi\varepsilon\, dx\right).$$

Par conséquent, d'après la solution de (2), on obtient (17), où z est donnée par (21) et les fonctions $\varphi(x)$ et $\varepsilon(x)$ étant liées par la relation (20).

Exemple. — La solution de l'équation différentielle

$$(22)\qquad \Delta_3(\theta) + (6 - \beta)\Delta_1(\theta) f' + \beta f'' = 0,$$

laquelle apparaît dans un problème de l'Hydrodynamique [2], est donnée par (17), où d'après (20) et (21),

$$\varphi = \left[\frac{\varepsilon}{\beta}\int\frac{\beta\varepsilon + (6 - \beta)}{\varepsilon}\, dx\right]^{-1}; \qquad \lambda = \exp\left(-\frac{1}{\beta}\int[2\beta\varepsilon + (6 - \beta)]\varphi\, dx\right);$$
$$\psi = -\frac{1}{\beta}(\varphi'' + 3\varphi\varphi' + \varphi^3)\exp\left(-\int \varphi\varepsilon\, dx\right).$$

(*) Séance du 7 janvier 1963.

(1) M. Petrović, *Monographie de l'Académie Serbe des Sciences*, 111, Beograd, 1936.

(2) M. Riley, *J. Math. Phys.*, 41, n° 2, Baltimore, 1962.

(3) I. Imai, *Quart. Appl. Math.*, 16, n° 1, Richmond, 1958.

(*Deligradska* 35, *Beograd.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Existence et équilibre de couches simples de particules sphériques en suspension dans une veine fluide verticale ascendante.* Note (*) de MM. Louis Sackmann, Claude Gebel et Jean-Louis Eichhorn, transmise par M. René Thiry.

1. Introduction. — La mise en fluidisation de particules solides (sphériques dans notre cas) en phase liquide présente, dans certaines conditions expérimentales, une stratification transversale sur toute la hauteur du lit fluidisé. Ces condensations stratifiées peuvent se présenter sous la forme de plusieurs couches de particules en équilibre dans le fluide ascendant.

Il semble donc qu'on est en présence d'arrangements privilégiés et l'on est en droit de se demander ce qu'il advient lorsqu'on opère avec un nombre de particules très réduit susceptible de ne constituer qu'une couche condensée unique; cette dernière se compose alors d'un ensemble numériquement faible de sphères, d'égal diamètre, dont les centres sont situés dans une même section droite de la veine cylindrique.

C'est la mise en suspension de telles couches simples qui fait l'objet de la présente Note.

2. Appareillage et conditions expérimentales. — La mise en suspension de couches élémentaires a été réalisée dans un appareil de

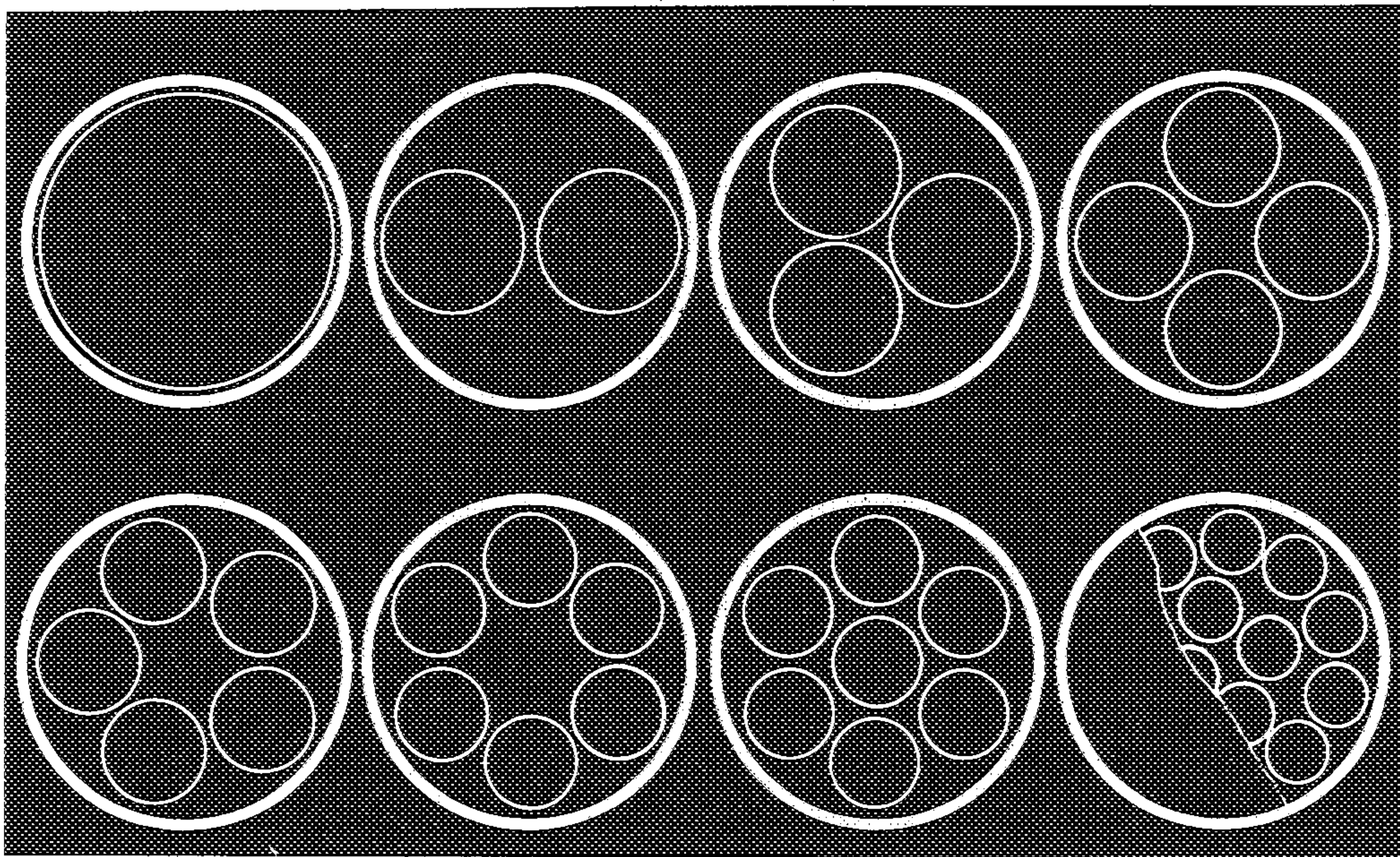


Fig. 1. — Exemples de couches simples, vue en plan.

fluidisation, muni d'une veine cylindrique verticale dont le profil des vitesses à l'entrée est uniforme, définissant ainsi sans ambiguïté les conditions initiales de l'écoulement.

La colonne (réacteur) est alimentée, à température constante, par un réservoir générateur à charge réglable et stabilisée. L'appareillage est conçu de manière à pouvoir utiliser des réacteurs de diamètres différents.

Afin d'étudier l'influence du rapport entre la masse spécifique des sphères et celle du fluide, nous avons été amenés à utiliser des matériaux tels que le verre, le téflon et l'acier.

3. Description des couches simples en suspension. — 1° *Couches simples étudiées.* — Nous observons la formation de couches simples pour un diamètre de particules donné, et cela pour un remplissage plus ou moins serré de la section droite de la veine.

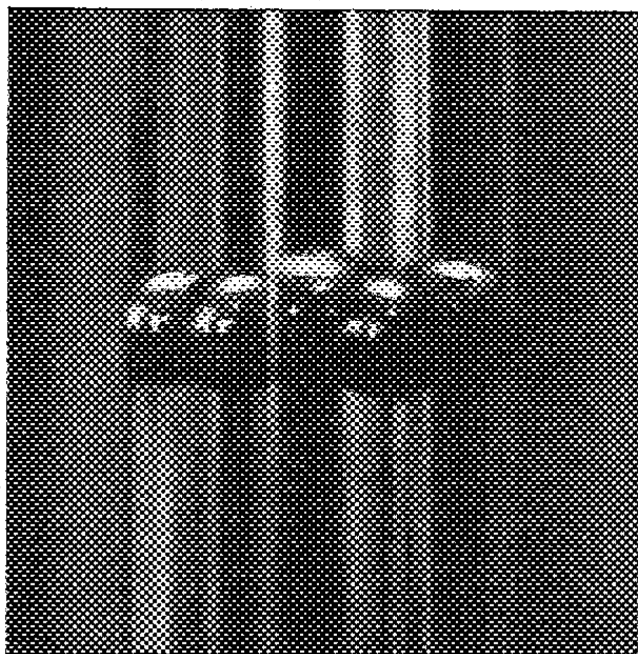


Fig. 2. — Couche simple de cinq sphères en suspension.

Nous avons envisagé divers arrangements possibles en partant d'une sphère unique (*fig.* 1 : Exemples de couches simples).

2° *Mise en suspension.* — A la base de la veine, sur une grille de retenue, nous disposons une couche simple et nous augmentons progressivement la vitesse du fluide : les particules commencent par osciller (phénomène analogue au lit préfluidisé), puis l'ensemble de la couche s'élève à l'intérieur de la veine pour s'immobiliser dans une section droite après un réglage définitif du débit fluide (*fig.* 2).

Insistons dès maintenant sur le fait que ces équilibres sont obtenus dans des tubes parfaitement cylindriques et qu'ils ne sont pas dus à un effet de conicité tel qu'on le rencontre dans les rotamètres.

3° *Description de l'équilibre.* — Les particules, en équilibre dans la veine, et malgré leurs fluctuations réciproques et désordonnées, ont tendance à rester, en moyenne, dans un même plan, en offrant ainsi au fluide une section minimale de passage. Les meilleurs équilibres sont obtenus avec des couches simples dont les intervalles libres sont très

faibles. Si nous opérons, au contraire, avec des intervalles plus grands (en changeant le diamètre des sphères) l'édifice finit par se rompre pour céder la place à un mouvement désordonné des particules à l'intérieur de la veine, c'est le lit fluidisé élémentaire.

Dans le cas de couches simples avec particules centrales, ces dernières, n'ayant pas de contact avec la paroi, sont moins liées et subissent des fluctuations plus grandes que les sphères périphériques.

Nous pouvons encore remarquer que la stabilité de ces suspensions varie en raison inverse de leur densité.

4. CONCLUSION. — Cette étude qualitative de l'équilibre va être suivie d'une étude quantitative; elle constituera ainsi un élément d'accès à l'explication cinétique du phénomène de la fluidisation proprement dite. En particulier, l'existence et l'apparition du pistonnage, aspect techniquement indésirable de la fluidisation, pourront plus aisément être évitées grâce à l'étude de la stabilité de ces condensations stratifiées.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *La mesure et l'étude des gradients d'intensité de la raie coronale* λ 5 3o3, *à Meudon.* Note (*) de M. **Pierre Charvin**, présentée par M. André Lallemand.

Des mesures de l'intensité de la raie coronale λ 5 3o3 faites à Meudon en septembre et octobre 1962, à différentes hauteurs au-dessus du bord solaire, ont permis de dresser des cartes d'isophotes de la couronne verte et de mesurer les gradients radiaux.

Le coronomètre photoélectrique (1) permet des mesures rapides et précises de l'intensité de la raie coronale λ 5 3o3 à différentes distances du bord solaire. Le tracé d'un réseau d'isophotes et les valeurs du gradient radial s'en déduisent.

a. Mesures et tracé des cartes. — Les points mesurés sont espacés de 5° en angle de position et de 1 mn d'arc (ou de o',5) en hauteur. Travaillant à Meudon avec une constante de temps de 2,8 s, je me suis limité à l'isophote 2,5 millionièmes pour laquelle le rapport signal/bruit vaut en moyenne 2,5. Les intensités coronales sont exprimées ici dans l'échelle des mesures photovisuelles de l'Observatoire du Pic du Midi.

Le relevé des points sur une zone équatoriale de 5o à 6o° de large s'effectue dans ces conditions en un temps compris entre 3o mn et 1 h suivant l'activité coronale et les conditions météorologiques (*figure*).

b. Gradients. — A l'extérieur des structures d'évidence complexes, les écarts par rapport à la décroissance exponentielle de l'intensité sont généralement faibles, et l'on peut mesurer un gradient unique $G = \Delta \mathrm{Log}\, I/\Delta r$ le long de chaque rayon considéré. La seule réserve qu'on puisse faire concerne les régions proches du bord où la décroissance n'est pas toujours la même qu'à plus grande hauteur.

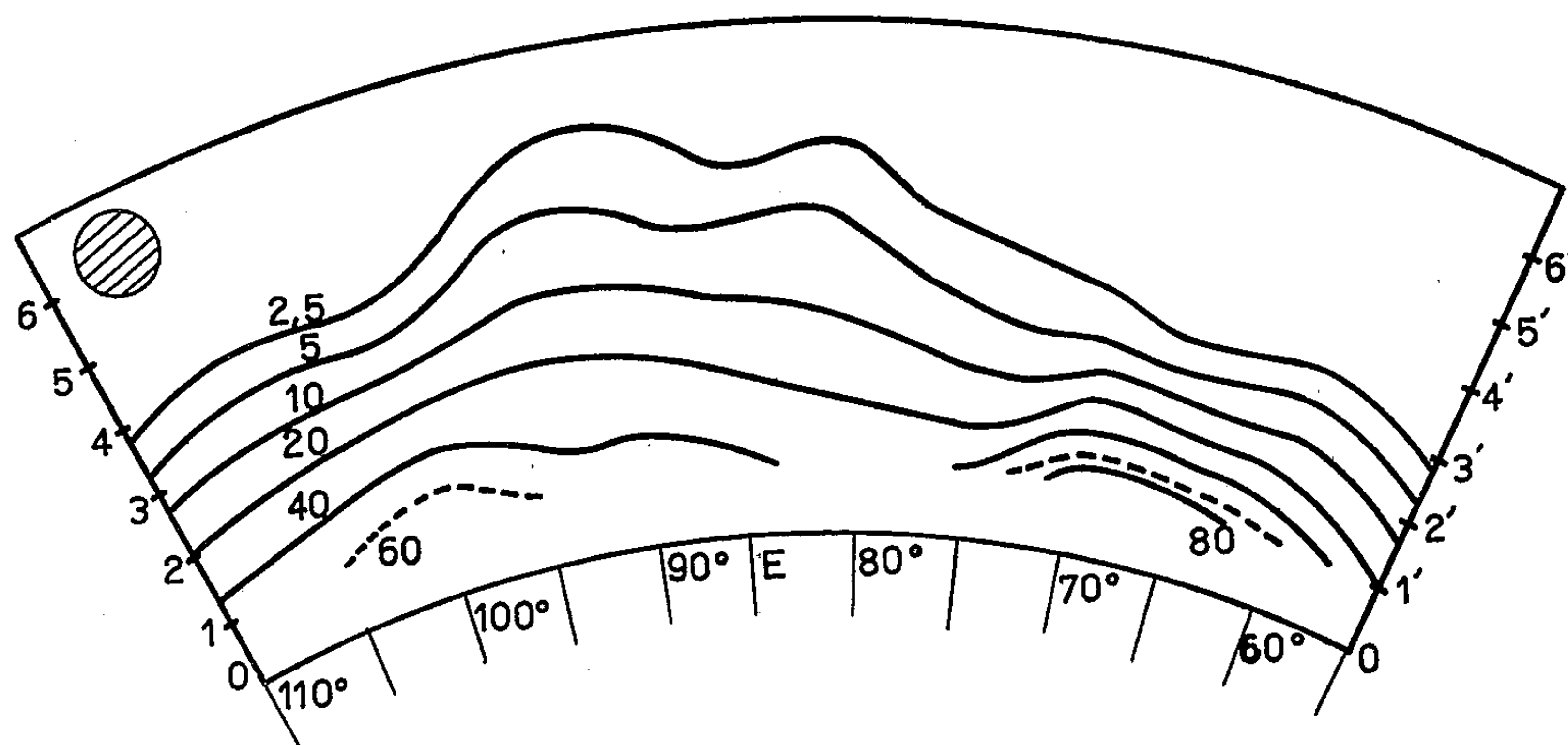
J'ai mesuré dans ces conditions 4o gradients entre 1' (ou 1',5) du bord solaire et la hauteur de l'isophote 2,5 millionièmes. Cette dernière hauteur, assez variable, atteint fréquemment 6' à proximité des régions actives et dépasse quelquefois 7'.

Des mesures antérieures de M. Waldmeier (2) entre 1' et 4' du bord, et de D. E. Billings et R. H. Cooper (3) entre o',5 et 2',2 avaient montré de fortes variations du gradient suivant le rayon considéré. Les 4o gradients ici mesurés ont également des valeurs très diverses : si l'on considère les valeurs absolues et si l'on exprime la hauteur r en minutes d'arc, la valeur moyenne vaut $\overline{G} = 0{,}34$, tandis que les valeurs extrêmes mesurées sont $G_m = 0{,}18$ et $G_M = 0{,}71$.

Étant donné ces écarts réels d'un facteur 2 par rapport à la moyenne, et le nombre restreint des gradients étudiés, la valeur $\overline{G} = 0{,}34$ ne semble pas significativement différente du $\overline{G} = 0{,}31$ donné par Waldmeier (2) ni

de la valeur moyenne à grande échelle $\overline{G} = 0{,}39$ obtenue par Billings et Cooper [3] à 2′ du bord solaire.

c. Le gradient dans les jets. — Bien que le nombre des cartes obtenues durant les mois de septembre et d'octobre 1962 soit réduit, il paraît toutefois intéressant de noter le point suivant : sur chacune des cinq cartes où figurent des régions très brillantes surplombant des plages faculaires, l'intensité de la raie verte décroît plus rapidement au-dessus de ces régions qu'à l'extérieur de celles-ci, fait d'ailleurs conforme à des observations antérieures de M. Waldmeier [4]. En ce qui concerne les valeurs moyennes, j'ai trouvé pour six jets les gradients moyens suivants : 0,42 le long de l'axe du jet, 0,38 à 5° de part et d'autre, et 0,34 à 10° de part et d'autre.



Carte dressée à Meudon le 7 octobre 1962, de 11 h 27 m T. U. à 12 h 07 m T. U. Brillance du ciel : 750 millionièmes de la brillance du disque. Le cercle représente le champ du diaphragme explorateur.

Compte tenu de la valeur des intensités coronales à 1′ du bord, on trouve ainsi qu'à partir d'une certaine hauteur, variant suivant les cas entre 3′ et 5′, l'intensité est plus faible au-dessus des régions brillantes qu'immédiatement de part et d'autre ou que dans une région voisine.

Ces premières observations faites à Meudon indiquent que l'intensité de la raie verte associée à des régions actives stables a un comportement qualitativement semblable à celui de la densité de matière coronale dans le modèle proposé par J. C. Pecker et W. O. Roberts.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) P. Charvin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 368.

(2) M. Waldmeier, *Die Sonnenkorona*, Birkhaüser, Basel, II, 1957, p. 208.

(3) D. E. Billings et R. H. Cooper, *Z. Ap.*, 43, 1957, p. 218.

(4) M. Waldmeier, *cité in* H. C. Van de Hulst, *The Sun*, G. P. Kuiper, The University of Chicago Press, Chicago, 1953, p. 293.

(5) J. C. Pecker et W. O. Roberts, *J. Geophys. Res.*, 60, 1955, p. 33.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

ASTRONOMIE STELLAIRE. — *Soixante-sept nouvelles étoiles variables dans la région du centre de la Voie lactée.* Note (*) de M. **Agop Terzan**, transmise par M. Jean Dufay.

Soixante-sept nouvelles étoiles variables ont été décelées sur des clichés pris en rouge et dans le proche infrarouge, aux télescopes de 81 et 193 cm de l'Observatoire de Haute Provence, autour de l'amas globulaire O. H. P. n° 1 et de 45 *Ophiuchi*. La densité d'environ 40 étoiles variables par degré carré, permet de supposer qu'elles appartiennent à la condensation centrale de la Galaxie.

Le nuage stellaire B, découvert sur les photographies infrarouges, faites dans la direction du centre galactique [(1), (2)] pouvait être rattaché soit à la condensation centrale de la Voie lactée, soit aux bras internes passant dans la direction du centre à 1,5 ou 3,0 kpc du Soleil [(3), (4), (5), (6)]. Plusieurs arguments ont déjà été fournis en faveur de la première hypothèse (7).

Après la résolution entière de ce nuage B en étoiles (8), sur des plaques infrarouges au foyer newtonien du télescope de 81 cm (F = 480 cm, F/6) et la découverte d'un nouvel amas globulaire, invisible en bleu, O. H. P. n° 1 (9) l'observation de la région centrale de la Galaxie a été faite systématiquement par J. Dufay et depuis 1959, par moi-même, à l'aide des télescopes de 81 et 193 cm de l'Observatoire de Haute Provence.

La détermination des magnitudes en trois couleurs, ($\lambda_{moy} = 0{,}44$, 0,64 et 0,81 μ) des étoiles faibles par photographie, dans une aire limitée au voisinage de 45 *Ophiuchi* et de l'amas O. H. P. n° 1, progresse lentement, car la région du centre galactique n'est observable en France qu'au cours d'une ou deux nouvelles lunes d'été, encore bien bas sur l'horizon ($\delta = -30°$) Ce travail exige l'établissement préalable des séquences de magnitudes bleu, rouge et infrarouge. Dans ce but, j'ai observé en même temps que ces régions la Selected Area n° 57 à la même hauteur au-dessus de l'horizon. Dans cette Selected Area nous disposons d'une bonne séquence de magnitudes photographiques du Mont Wilson (10) et de quelques magnitudes rouges et infrarouges déterminées par Kron (11). On admet que l'absorption atmosphérique en moyenne est la même dans les deux cas, bien que les azimuts des deux régions soient fort différents.

Les premiers résultats de ces mesures de magnitudes (2 060 étoiles en bleu et infrarouge, dont 579 en trois couleurs : bleu, rouge et infrarouge) montrent que les indices de couleur C_{pg-r} et C_{pg-ir} croissent en fonction de la magnitude. Les étoiles de cette région sont donc d'autant plus rouges qu'elles sont plus faibles et l'absorption interstellaire n'est aucunement proportionnelle à la distance (12). Ces constatations montrent la difficulté de la recherche des variables, dont l'amplitude est nécessairement réduite dans le proche infrarouge. Mais l'abondance des étoiles rouges pourrait néanmoins aider à cette recherche.

J'ai étudié tous mes clichés rouges (plaques Eastman 103 aE + filtre Ilford 204 ou 608) et infrarouges (plaques Eastman IN, préalablement hypersensibilisées à l'ammoniac, + filtre Wratten 88 A ou Ilford 207)

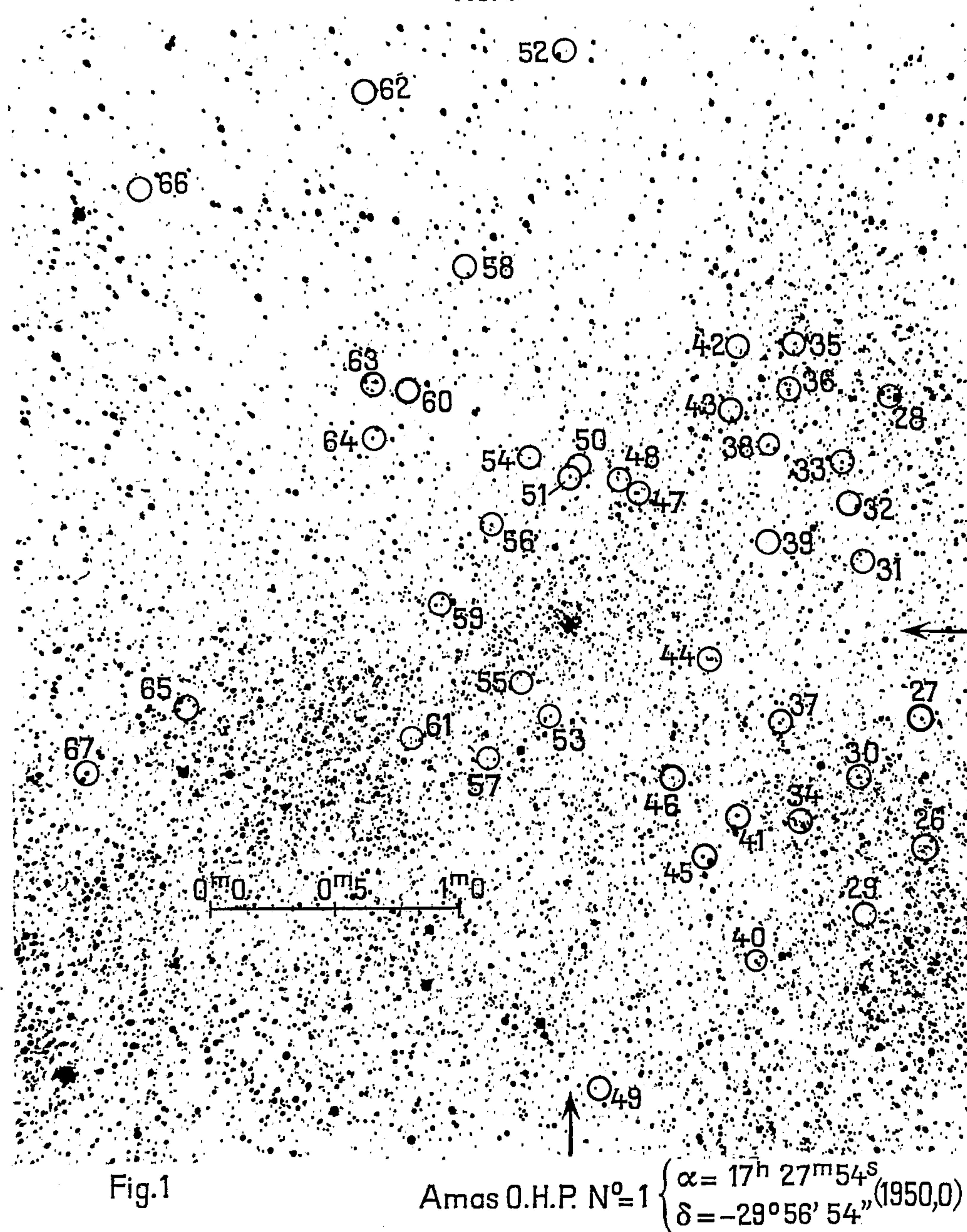


Fig. 1

Amas O.H.P. N° 1 $\left\{\begin{array}{l}\alpha = 17^h\,27^m\,54^s \\ \delta = -29^\circ\,56'\,54''\end{array}\right.$ (1950,0)

au blink microscope de l'Observatoire de Nice (microscope à deux plateaux superposés, modèle Bouty, 1935).

Cette étude n'est que préliminaire, car ce blink microscope ne permet pas l'identification des étoiles de faible amplitude. Elle m'a pourtant permis de déceler 67 nouvelles variables autour de l'amas O. H. P. n° 1

et 45 *Ophiuchi* (*fig.* 1 et 2). Dans une publication récente, C. Cailliatte a déjà mis en évidence la présence de neuf étoiles variables sur les clichés de J. Dufay ([13]). Ce sont des étoiles rouges probablement de la classe spec-

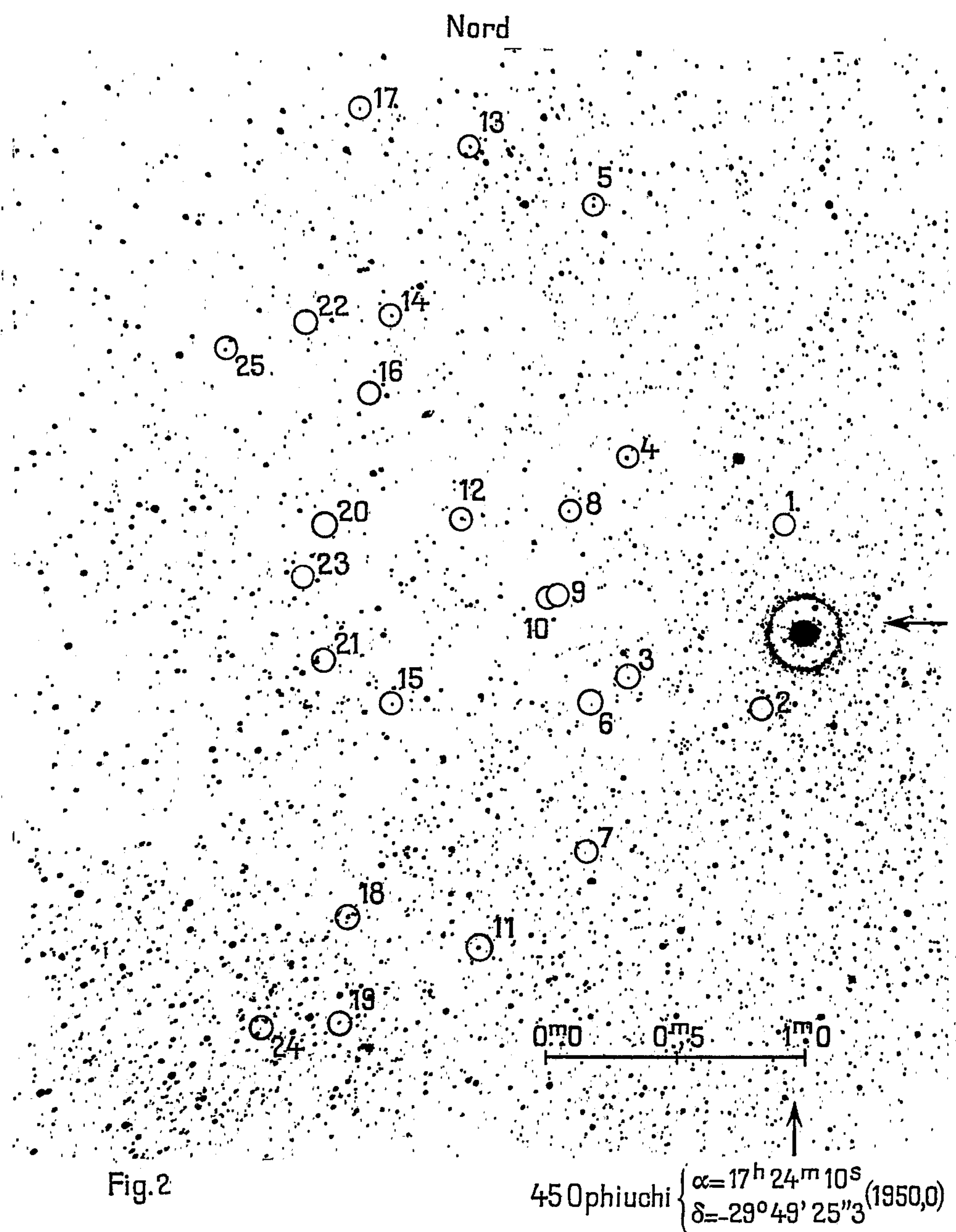


Fig. 2

trale M de type avancé et, à part une seule, elles sont invisibles sur les clichés bleus.

La magnitude photographique limite, étant $m_{pg} = 19{,}0$ au télescope de 81 cm et $m_{pg} = 19{,}5$ au 193 cm d'après l'étalonnage rapporté à la

Selected Area n° 57 et à l'amas de Baade, N. G. C. 6522 [([14]), ([15]), ([16])] les variables sont certainement plus faibles que cette limite.

Dans la région de l'amas N. G. C. 6522 (du nuage A), où l'absorption interstellaire est plus petite d'au moins trois magnitudes en bleu, les clichés de Baade (la magnitude photographique limite est $m_{pg} = 20,3$), montrent au moins 400 variables par degré carré, dont 60 à 70 % de *RR Lyræ* et 20 à 30 % de variables rouges à longue période ou irrégulières ($\simeq$ 100 à 120 par degré carré) ([17]). Au contraire, dans les bras externes de la Galaxie, on trouve au plus 10 à 12 variables par degré carré, dont 50 % d'étoiles à éclipses.

La densité des variables rouges trouvées dans le nuage B ($\simeq$ 40 par degré carré) est à peu près du même ordre de grandeur que dans le nuage A. C'est une raison de plus de penser que la plupart de ces étoiles appartiennent aussi à la condensation centrale de la Galaxie.

Les *RR Lyræ*, qui permettraient d'évaluer le module de distance du nuage, au moyen de la relation période-luminosité, échappent pour la plupart à mes observations, parce qu'elles sont moins lumineuses que les variables rouges et que leur amplitude est bien plus petite.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) A. A. KALINIAK, W. J. KRASSOVSKY et W. B. NIKONOV, *C. R. (Doklady) Acad. Sc. U. R. S. S.*, 66, n° 1, 1949, p. 25 et *Izvestia Observatoire de Crimée*, 6, 1950, p. 119.

( ) J. DUFAY, J. H. BIGAY et P. BERTHIER, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 120.

(3) K. K. KWEE, C. A. MULLER et G. WESTERHOUT, *Bull. astron. Inst. Netherlands*, 12, n° 458, 1954, p. 211.

(4) M. SCHMIDT, *Bull. astron. Instit. Netherlands*, 13, n° 475, 1957, p. 247.

(5) W. W. MORGAN, A. E. WHITFORD et A. D. CODE, *Astrophys. J.*, 118, 1953, p. 318.

(6) W. A. HILTNER, *Astrophys. J.*, 120, 1954, p. 41.

(7) J. DUFAY, *Ann. Astrophys.*, 23, 1960, p. 451.

(8) J. DUFAY, J. H. BIGAY, P. BERTHIER et J. TEXEREAU, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1284.

(9) J. DUFAY, P. BERTHIER et B. MORIGNAT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 478.

(10) J. STEBBINS, A. E. WHITFORD et H. L. JOHNSON, *Astrophys. J.*, 112, 1950, p. 469.

(11) G. E. KRON et J. L. SMITH, *Astrophys. J.*, 113, 1951, p. 324.

(12) A. TERZAN, *Structures galactiques et extragalactiques*, Comité national Français d'Astronomie, Publication du Colloque de 1962 (sous presse).

(13) Ch. CAILLIATTE, *Journal des Observateurs*, 45, n° 12, 1962, 12, p. 377.

(14) W. BAADE, *Publ. Astron. Soc. Pacific*, 58, 1946, p. 249.

(15) S. GAPOSCHKIN, *Variable stars* (U. S. S. R.), 10, n° 6, 1956, 6, p. 337.

(16) J. J. NASSAU et V. M. BLANCO, *Astrophys. J.*, 128, 1958, p. 46.

(17) W. BAADE, *The structure of the Galaxie*, Publications of the Observatory of the University of Michigan, 10, 1951.

(*Observatoires de Haute Provence, de Lyon et de Nice.*)

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Résolution de l'équation de Fokker-Planck au moyen des théorèmes de Campbell.* Note (*) de M. **Augustin Blaquière**, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons précédemment (¹) vérifié l'équivalence de deux méthodes d'étude des systèmes physiques aléatoires : l'une déduite de l'équation qui régit la fonction génératrice de probabilités associée (équivalente à l'équation de Fokker-Planck du système), l'autre reposant sur l'emploi des théorèmes de Campbell. Cette remarque permet d'obtenir simplement la solution de l'équation de Fokker-Planck dont dépend le système.

1. *Les hypothèses.* — Soit un système physique (M), linéaire, représenté dans un espace de configuration par le point M, de coordonnées $x_1, x_2, \ldots, x_n$: fonctions du temps régies par le système

$$(1)\qquad \begin{cases} \dot{x}_i = f_i(x_1, x_2, \ldots, x_n) + F_i(t), \qquad \text{avec } f_i \equiv \sum_{k=1}^{n} a_i^k x_k \\ \left(\cdot \text{ désigne } \frac{d}{dt};\ i = 1, 2, \ldots, n\right); \end{cases}$$

a_i^k, coefficients constants; $F_i(t)$, fonction aléatoire stationnaire dépendant seulement du temps. L'équation de Fokker-Planck du système (M) est, avec les notations de S. Chandrasekhar (²) :

$$(2)\qquad \frac{\partial W}{\partial t} = \sum_i \beta_i \frac{\partial W}{\partial x_i} + \sum_i D_i \frac{\partial^2 W}{\partial x_i^2} + \sum_{i<j} D_{ij} \frac{\partial^2 W}{\partial x_i \, \partial x_j}.$$

Le problème consiste à déterminer la fonction $W(M_0, t, M)$, connaissant l'état M_0 au temps $t = 0$. Dans la suite, nous considérerons les termes aléatoires $F_i(t)$ comme des forces, résultant d'impulsions élémentaires, distribuées au hasard dans le temps. Cette distribution sera supposée stationnaire.

2. *Méthode de résolution.* — Le système (1) s'écrit aussi

$$(3)\qquad |\dot{x}\rangle = A|x\rangle + |F\rangle,$$

$|x\rangle$, vecteur de composantes $x_1, x_2, \ldots, x_n$; $|F\rangle$, vecteur de composantes $F_1, F_2, \ldots, F_n$; A, matrice $\| a_i^k \|$. Nous supposerons qu'il existe une matrice non singulière P telle que $P^{-1}AP = S$ soit une matrice diagonale, ayant pour éléments $-s_1, -s_2, \ldots, -s_n$. Effectuant le changement de variables

$$(4)\qquad |x\rangle = P|y\rangle,$$

on ramène l'équation (4) à la forme

$$(5)\qquad |\dot{y}\rangle = S|y\rangle + |\mathcal{F}\rangle, \qquad \text{avec } |\mathcal{F}\rangle = P^{-1}|F\rangle,$$

équivalente au système

$$\dot{y}_i = -s_i y_i + \mathcal{F}_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, n), \tag{6}$$

en désignant par $\mathcal{F}_i$ les composantes du nouveau vecteur aléatoire $|\mathcal{F}\rangle$.

Les variables étant ainsi séparées, on appliquera aux équations du système (6) les théorèmes de Campbell. On désignera par $q_i(t_m)$ l'échelon de l'impulsion survenant au temps t_m, associée à $\mathcal{F}_i(t)$, N_i le nombre moyen de telles impulsions par seconde, N_{ij} le nombre moyen par seconde d'impulsions intervenant *simultanément* dans les termes $\mathcal{F}_i(t)$ et $\mathcal{F}_j(t)$, moyennant quoi on a ($\langle\,\rangle$ indique une espérance mathématique)

$$\langle y_i(t)\rangle = N_i \langle q_i(t_m)\rangle \int_0^t e^{-s_i t}\, dt + y_i(0)\, e^{-s_i t}, \tag{7}$$

$$\mu_{ii} = \langle [y_i(t) - \langle y_i(t)\rangle]^2\rangle = N_i \langle q_i^2(t_m)\rangle \int_0^t e^{-2s_i t}\, dt, \tag{8}$$

$$\mu_{ij} = \langle [y_i(t) - \langle y_i(t)\rangle][y_j(t) - \langle y_j(t)\rangle]\rangle = N_{ij} \langle q_i(t_m) q_j(t_m)\rangle \int_0^t e^{-(s_i+s_j)t}\, dt. \tag{9}$$

Le nombre moyen de perturbations pendant la durée d'évolution t étant très grand, on peut appliquer le théorème de la limite ([3]), ce qui implique que les écarts à la position moyenne $\langle M(t)\rangle$ soient distribués suivant une loi normale à n dimensions, déterminées par les valeurs μ_{ii}, μ_{ij}. C'est la solution $W(M_0, t, M)$ cherchée. Par exemple, dans le cas de deux variables y_1, y_2, on a

$$W(M_0, t, M) = \frac{(\mu_{11}\mu_{22} - \mu_{12}^2)^{-\frac{1}{2}}}{2\pi} \exp\left[\frac{-\mu_{22} Y_1^2 - \mu_{11} Y_2^2 + 2\mu_{12} Y_1 Y_2}{2(\mu_{11}\mu_{22} - \mu_{12}^2)}\right], \tag{10}$$

en posant

$$Y_1 = y_1 - \langle y_1(t)\rangle, \qquad Y_2 = y_2 - \langle y_2(t)\rangle,$$

3. *Application, et extension au cas des oscillateurs à force de rappel non linéaire.* — Prenons pour exemple l'oscillateur régi par

$$\dot{x}_1 = x_2,$$
$$\dot{x}_2 = -\omega_0^2 x_1 - 2\alpha x_2 - \omega_0^2 g(x_1) + F(t);$$

$\alpha > 0$; $g(x_1)$, fonction non linéaire impaire donnée; $F(t)$, force aléatoire de moyenne nulle (N, nombre d'impulsions par seconde; q, échelons positifs ou négatifs) ([4]).

3.*a*. *Cas linéaire* $g(x_1) \equiv 0$. — Dans le cas particulier où le régime est stationnaire $(t \to \infty)$ et où le système est linéaire, on trouve, après passage en coordonnées y_1, y_2 :

$$W(y_1, y_2) = \frac{(1-\tau^2)^{-\frac{1}{2}}}{2\pi\sigma_1\sigma_2} \exp\left[-\frac{1}{2(1-\tau^2)}\left[\frac{y_1^2}{\sigma_1^2} - 2\tau\frac{y_1 y_2}{\sigma_1\sigma_2} + \frac{y_2^2}{\sigma_2^2}\right]\right],$$

avec

$$\mu_{11}=\sigma_1^2=\frac{2\,D}{2s_1(s_1-s_2)^2},\qquad \mu_{22}=\sigma_2^2=\frac{2\,D}{2s_2(s_1-s_2)^2},\qquad 2\,D=Nq^2;$$

$$\mu_{12}=\tau\sigma_1\sigma_2,\qquad \text{avec}\quad \tau=-2\frac{\sqrt{s_1s_2}}{s_1+s_2}=\frac{\omega_0}{\alpha}.$$

Revenant aux anciennes coordonnées x_1, x_2, après avoir explicité la matrice P^{-1} en fonction de $-s_1$ et $-s_2$, on trouve la distribution maxwellienne

$$\text{(11)}\qquad W(x_1, x_2)=\frac{(1-\tau^2)^{-\frac{1}{2}}}{2\pi\sigma_1\sigma_2}\exp\left[-\frac{\omega_0^2\alpha}{D}x_1^2-\frac{\alpha}{D}x_2^2\right].$$

3.*b*. *Cas non linéaire.* — Par différentiation de (11) suivant un petit déplacement, on obtient

$$\text{(12)}\qquad \frac{D}{2\alpha}dW+W\,d\left(\frac{x_2^2}{2}\right)=-\omega_0^2W\,d\left(\frac{x_1^2}{2}\right),\qquad \text{avec}\quad \frac{D}{2\alpha}=\frac{\langle x_2^2\rangle}{2}=\frac{\langle \dot{x}_1^2\rangle}{2}.$$

Le premier membre est la variation d'énergie cinétique suivant le déplacement, et l'introduction de $g(x_1)$ modifie seulement le terme d'énergie potentielle du second membre qui devient

$$-\omega_0^2W\,d\left(\frac{x_1^2}{2}\right)-\omega_0^2\,Wg(x_1)\,dx_1.$$

On obtient, après intégration :

$$\text{(13)}\qquad W(x_1, x_2)=\frac{(1-\tau^2)^{-\frac{1}{2}}}{2\pi\sigma_1\sigma_2}\exp\left[-\frac{\omega_0^2\alpha}{D}x_1^2-\frac{\alpha}{D}x_2^2-2\frac{\omega_0^2\alpha}{D}\int_0^{x_1}g(x_1)\,dx_1\right].$$

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) A. Blaquière et R. Pachowska, *Rapport C. E. A.* n° 2115, 1962.

(2) S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.*, 15, n° 1, 1943.

(3) S. O. Rice, *Bell Syst. Tech. J.*, 23 et 24.

(4) S. H. Crandall, *Rapport A.F.O.S.R.* 708, Contract n° 49 (638)-564, 1961.

(*Faculté des Sciences de Paris, Centre Orsay, Institut d'Électronique, Orsay*, B. P. n° 4.)

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Répartition de* N *particules entre g cellules. Loi des fluctuations.* Note (*) de MM. **Bernard Decomps** et **Alfred Kastler**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les auteurs établissent les formules générales de distribution et de fluctuations lorsque N particules se répartissent à l'équilibre statistique entre g cellules de l'espace des phases. Le calcul est fait pour des particules classiques obéissant à la statistique de Maxwell-Boltzmann et pour des particules obéissant à la statistique de Bose-Einstein. Ces formules généralisent les formules bien connues qui ne sont valables que lorsque g est grand.

On établit en Mécanique statistique les lois de distribution de N particules entre g cellules de l'espace des phases lorsque N et g sont de grands nombres. Désignant par g_n le nombre de cellules contenant à l'équilibre statistique n particules, on trouve dans le cas des particules de Maxwell-Boltzmann :

$$g_n = g\frac{e^{-\bar{n}}\bar{n}^n}{n!}, \tag{1}$$

$\bar{n} = \mathrm{N}/g$ représente le nombre moyen de particules par cellule. La distribution caractérisée par la formule (1) est appelée distribution de Poisson.

Dans le cas de particules de Bose-Einstein, la loi de distribution est très différente de la précédente et donnée par

$$g_n = \frac{g}{\bar{n}+1}\left(\frac{\bar{n}}{\bar{n}+1}\right)^n, \tag{2}$$

$\bar{n}$ ayant la même signification que plus haut.

Dans les deux cas le carré moyen des fluctuations du nombre de particules dans les cellules est défini par la relation

$$\overline{\delta n^2} = \sum_{n=0}^{n=\mathrm{N}}(n-\bar{n})^2\frac{g_n}{g} = \bar{n}^2\sum_n\frac{g_n}{g} - 2\bar{n}\sum_n n\frac{g_n}{g} + \sum_n n^2\frac{g_n}{g}. \tag{3}$$

On trouve, dans le cas de particules classiques :

$$\overline{\delta n^2} = \bar{n} = \frac{\mathrm{N}}{g} \tag{4}$$

et dans le cas des bosons :

$$\overline{\delta n^2} = \bar{n}(1+\bar{n}) = \frac{\mathrm{N}}{g}\left(1+\frac{\mathrm{N}}{g}\right). \tag{5}$$

Ces résultats ne sont valables que lorsque N et g sont de grands nombres.

Nous nous proposons d'établir les formules qui généralisent les relations (1), (2), (4) et (5) lorsque N et g sont quelconques et notamment lorsque le nombre de cellules g est petit.

Considérons d'abord le cas de particules classiques qui suivent la statistique de Maxwell-Boltzmann : Le nombre total de complexions différentes qu'on peut réaliser en distribuant N particules numérotables entre g cellules est $W_g = g^N$. Mettons à part n particules numérotées dans l'une des cellules. Nous pouvons alors distribuer les $N - n$ particules restantes entre les $g - 1$ cellules de $W' = (g-1)^{N-n}$ façons différentes. W' représente la probabilité pour qu'une cellule donnée contienne n particules déterminées. Mais il y a $C_N^n = N!/[(N-n)!\,n!]$ façons différentes de choisir n particules parmi un ensemble de N particules. La probabilité pour extraire n particules *quelconques* et pour les ranger à part dans une cellule est donc

$$W_{g-1} = C_N^n W' = \frac{N!}{(N-n)!\,n!}(g-1)^{N-n}.$$

La probabilité relative pour qu'une cellule contienne n particules quelconques est ainsi

$$\frac{g_n}{g} = \frac{W_{g-1}}{W_g} = \frac{N!}{g^N}\,\frac{(g-1)^{N-n}}{(N-n)!\,n!}, \tag{6}$$

g_n/g représente encore la proportion de cellules qui contiennent en moyenne n particules. La formule (6) généralise donc la formule (1).

Faisons le calcul correspondant pour des bosons :

Il existe $W_g = (N+g-1)!/[N!\,(g-1)!]$ manières différentes de répartir N bosons entre g cellules. Si nous extrayons n bosons que nous plaçons dans l'une des cellules, les $(N-n)$ particules restantes se distribuent de $W_{g-1} = (N-n+g-2)!/[(N-n)!\,(g-2)!]$ façons différentes entre les $g-1$ cellules restantes. W_{g-1} représente donc la probabilité absolue de trouver n bosons dans l'une des cellules. La probabilité relative correspondante (qui représente la proportion de cellules contenant en moyenne n bosons) est donc

$$\frac{g_n}{g} = \frac{W_{g-1}}{W_g} = \frac{(g-1)\,N!}{(N+g-1)!}\,\frac{(N-n+g-2)!}{(N-n)!}, \tag{7}$$

(7) généralise la formule (2).

La condition $\sum_n g_n = g$ fournit dans le cas des particules classiques la relation

$$S_N^g = \sum_{n=0}^{n=N} \frac{(g-1)^{N-n}}{(N-n)!\,n!} = \frac{g^N}{N!} \tag{8}$$

et, dans le cas des bosons la relation

$$T_n^{g-1} = \sum_{n=0}^{n=N} \frac{(N-n+g-2)!}{(N-n)!} = \sum_{p=0}^{p=N} \frac{(p+g-2)!}{p!} = \frac{(N+g-1)!}{N!\,(g-1)}. \tag{9}$$

Le calcul du carré moyen des fluctuations se fait d'après (3). En utilisant les formules précédentes on aboutit aux relations suivantes :

Pour les particules classiques :

$$\overline{\delta n^2} = \overline{n}\,\frac{g-1}{g} \qquad \text{ou} \qquad \frac{\overline{\delta n^2}}{(\overline{n})^2} = \frac{1}{\overline{n}} - \frac{1}{N}. \tag{10}$$

Pour les bosons :

$$\overline{\delta n^2} = \overline{n}\,(1+\overline{n})\,\frac{g-1}{g+1} \qquad \text{ou} \qquad \frac{\overline{\delta n^2}}{(\overline{n})^2} = \left(1+\frac{1}{\overline{n}}\right)\frac{N-\overline{n}}{N+\overline{n}}. \tag{11}$$

Ces formules généralisent les formules (4) et (5).

La formule (10) a déjà été établie par Tolman (1), nous pensons que la formule (11) relative aux bosons est inédite. Ces relations montrent que les formules approchées (4) et (5) ne sont valables que lorsque le nombre de cellules g est grand et que $\overline{n} \ll N$. Lorsque, par contre, le nombre de cellules est petit ou que la plupart des particules se concentrent dans une seule cellule, les fluctuations deviennent beaucoup plus petites que ne l'indiqueraient les formules approchées. En particulier, lorsque les bosons subissent la condensation d'Einstein et se concentrent dans la cellule unique de plus petite énergie, les fluctuations tendent vers zéro. De même, lorsqu'un laser émet sur un seul mode et que, par conséquent, les photons sont émis tous dans une même cellule de l'espace des phases, les fluctuations n'existent pas. Mais l'émission d'un laser est un phénomène de non-équilibre et il faut se garder d'y appliquer des formules établies pour une situation d'équilibre.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) R. C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*, Oxford University Press, 1950, p. 509.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Vérification expérimentale du chauffage du plasma par propagation d'ondes polarisées circulairement à droite.* Note (*) de MM. **Térenzio Consoli**, **Georges Ichtchenko** et Mlle **Micheline Weill**, présentée par M. Francis Perrin.

Cette Note décrit et interprète l'effet de chauffage d'un plasma peu dense traversé par une onde polarisée circulairement à droite. Le chauffage se manifeste par l'ouverture d'une fenêtre de propagation, le déplacement et la variation de largeur de la raie de résonance. Les effets ont été étudiés théoriquement dans une Note précédente (1).

Dans une Note précédente nous avions signalé les conditions expérimentales d'observation du chauffage d'un plasma (1).

La figure 1 est une représentation de deux effets thermiques tels que la théorie (2) le prévoit.

On y compare la transmission d'ondes polarisées circulairement dans deux milieux ionisés différents dont les propriétés sont modifiées par le passage des ondes. Le premier (I) est un gaz d'électrons créés par des cathodes chaudes. Ces électrons n'étant pas accélérés par un champ électrique continu ont une très faible température initiale et une très faible densité. Le second milieu (II) est un plasma peu dense $[10^{11} < N_e < 10^{12}\,e/cm^3]$ obtenu au moyen d'une décharge PIG à cathode chaude. Le champ électrique continu donne aux électrons du plasma une énergie initiale supérieure à celle des électrons des cathodes chaudes avant leur arrachement.

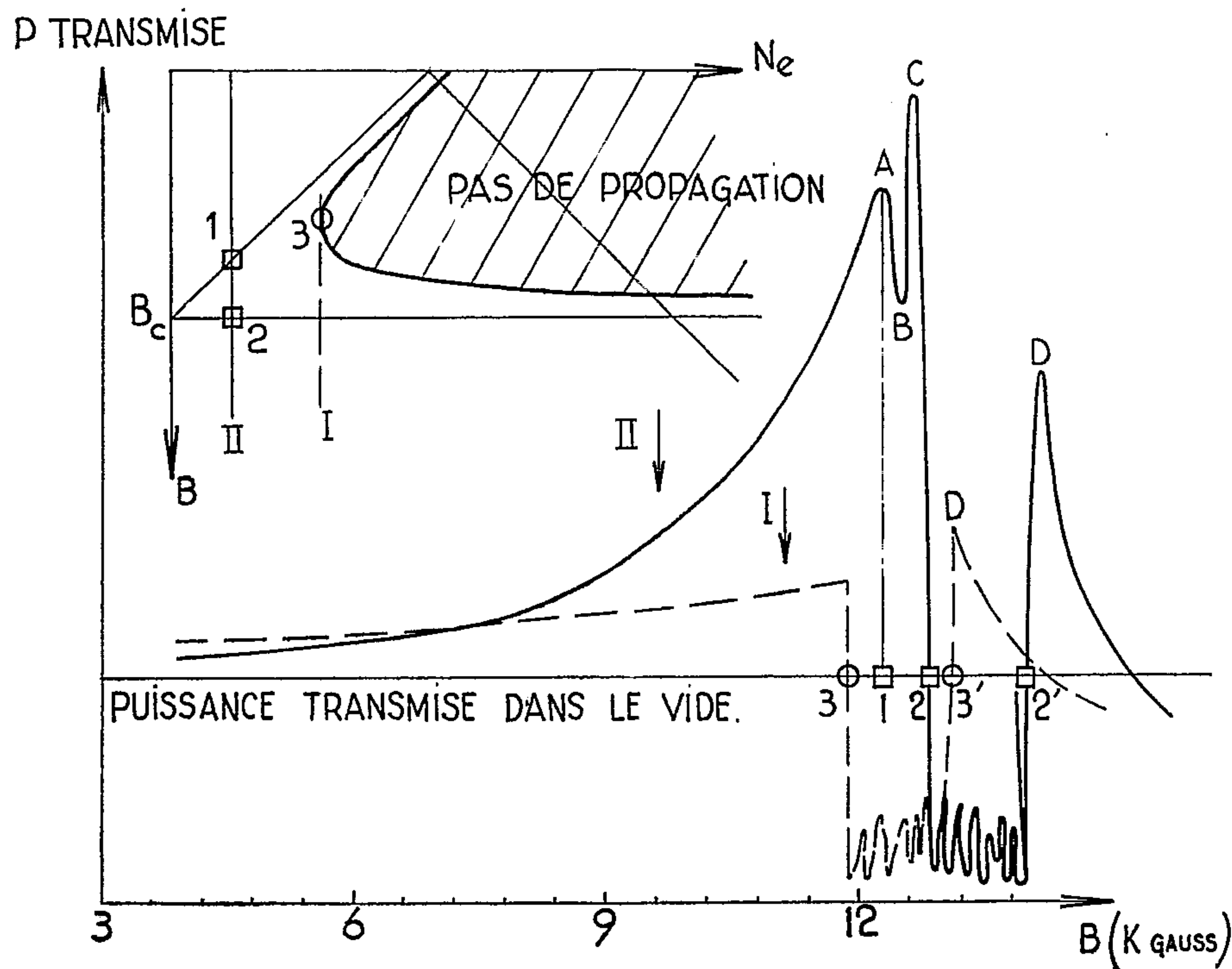


Fig. 1.

Dans ce dernier cas, les ondes chauffent le plasma d'autant mieux qu'on se rapproche de la résonance cyclotron. Un effet de guidage se manifeste par une transmission améliorée (sommet A), une coupure non franche correspondant à la traversée de la région 1, 2 (diagramme N_e, B dans l'angle supérieur gauche), la résonance étant en 2.

Cette figure 1 met en évidence le rapprochement des maximums de transmission en A et C parce que le parcours 1, 2 (sur le diagramme supé-

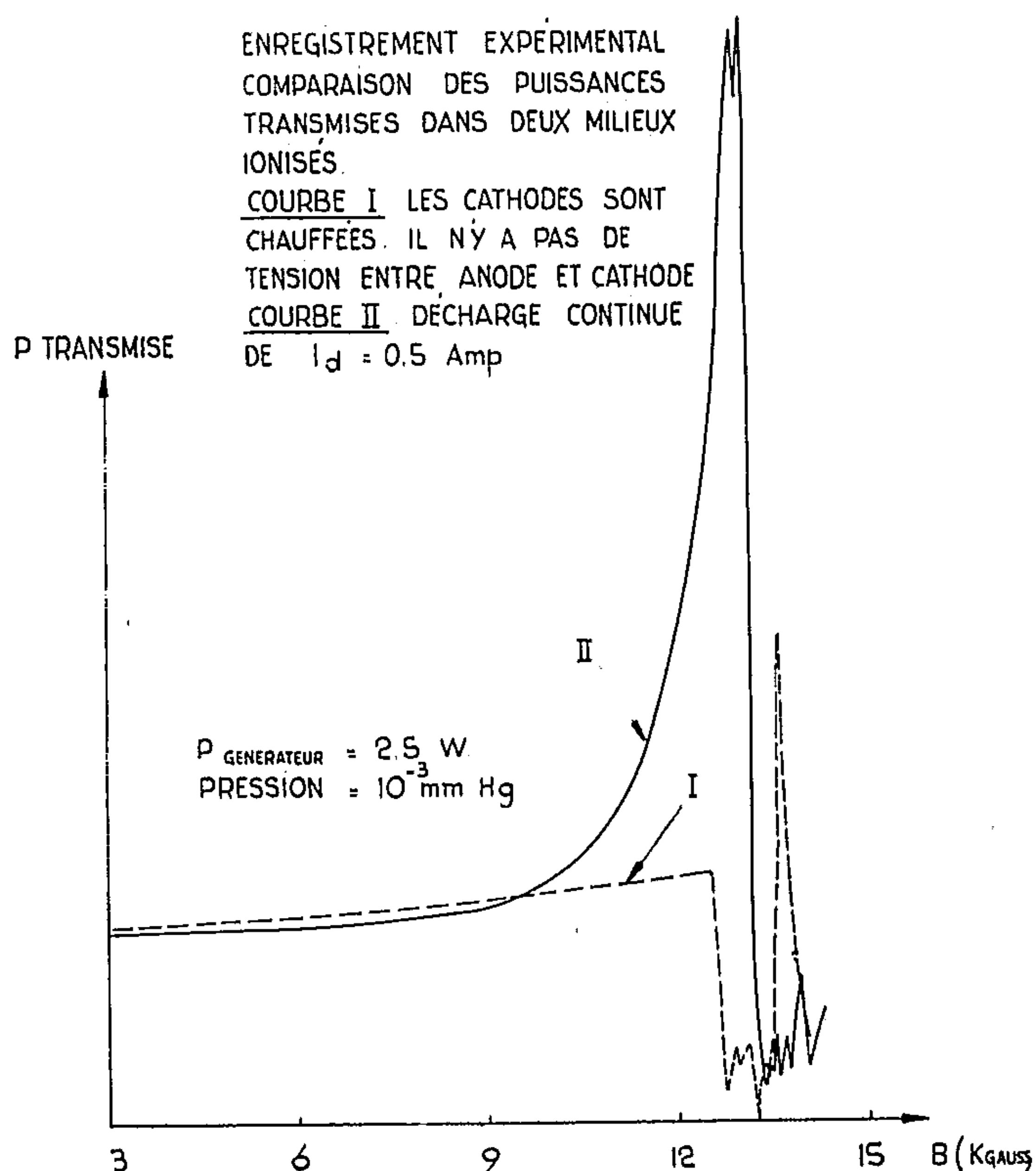


Fig. 2.

rieur) passe très près du point 3 qui marque la limite inférieure de la fenêtre ouverte entre les deux régions de propagation au-dessous et au-dessus de ω_c *c. f. fig.* 1 [1] de (1) OEA et ODF.

La courbe II peut être utilisée comme référence à la courbe I.

Dans le dernier cas du gaz d'électrons (milieu I), la densité initiale est très faible. La transmission est à peine supérieure au cas du vide. Il y a un léger guidage et une transmission ininterrompue jusqu'à la résonance cyclotron qui est soudaine. L'absorption est totale aux erreurs de mesure près. Les électrons sont alors chauffés jusqu'à des énergies considérables; par collision, ils se thermalisent sur les neutres, qu'ils ionisent en partie. L'énergie qui était essentiellement transverse à l'origine se répartit suivant la direction parallèle. On le constate par l'importante dérive du champ magnétique de résonance vers les valeurs plus faibles.

On pourrait en déduire la température électronique ainsi que l'efficacité du chauffage.

L'énergie prise par les électrons est énorme : le rapport ν/ω étant environ 10^4, ils peuvent atteindre des énergies comprises entre 1 et 10 keV.

L'expérience donne un déplacement du champ magnétique de résonance de 620 gauss soit, environ 5 %. A la résonance, le milieu faiblement ionisé devient très lumineux. La luminosité comparable en intensité à un arc de 100 A se limite à un cylindre ayant pour section la surface du cornet émetteur conique; ce qui constitue une preuve supplémentaire de la propagation guidée accrue au voisinage de la résonance cyclotron.

Les sommets D et D′ s'expliquent de la même manière que précédemment. La figure 2 est un enregistrement expérimental prouvant que l'interprétation précédente correspond bien à un phénomène réel.

Conclusion. — Les premiers résultats, en accord avec les prévisions théoriques, nous encouragent à poursuivre et exploiter cette méthode aussi bien dans le cas des plasmas peu denses que dans celui des milieux très denses à faible et grande puissance H. F.

Sa validité et son efficacité ne seront probantes qu'après une expérimentation systématique et des mesures U. H. F. recoupées avec les techniques spectroscopiques.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) T. Consoli, G. Ichtchenko et M. Weill, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2394.

(2) J. E. Drummond, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 253.

(3) *Comptes rendus*, 112, 1891, p. 1450.

OPTIQUE. — *Étude expérimentale des propriétés optiques de couches minces de germanium dans le visible et l'infrarouge.* Note (*) de M. **JACQUES RICHARD**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On mesure les facteurs de réflexion et de transmission de couches minces de germanium. On en déduit la variation de $2\nu\varkappa d$ en fonction de la longueur d'onde. On montre qu'une bande d'absorption anormale doit exister dans l'ultraviolet.

Introduction. — On sait que certains métaux en couches minces présentent des propriétés optiques anormales, qui sont caractérisées par la présence d'une bande d'absorption ne correspondant à aucune transition de l'atome seul et qu'on ne peut pas mettre en évidence dans le métal massif. De plus, le maximum d'absorption se déplace du côté des grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur des couches augmente.

Nous nous sommes proposé d'étudier ce qui se produit dans le cas du germanium.

Étude expérimentale. — Le montage expérimental a été déjà décrit ([1]). Certaines modifications y ont été apportées. Nous utilisons maintenant un monochromateur à quartz Hilger. Les mesures dans le visible sont faites grâce à une cellule à multiplicateurs d'électrons R. C. A. 1 P 28 et dans l'infrarouge, jusqu'à 1,2 μ, grâce à une cellule à multiplicateurs d'électrons R. C. A. 7102.

Les couches de germanium ont été obtenues par évaporation-condensation, mais le germanium a été disposé dans un creuset en silice placé lui-même dans un creuset en molybdène qui en assure le chauffage, ceci afin d'éviter la formation d'alliages entre le germanium et le métal du creuset.

On a mesuré les facteurs de réflexion côté air R et côté support R′ et le facteur de transmission T de plusieurs couches dans le domaine de

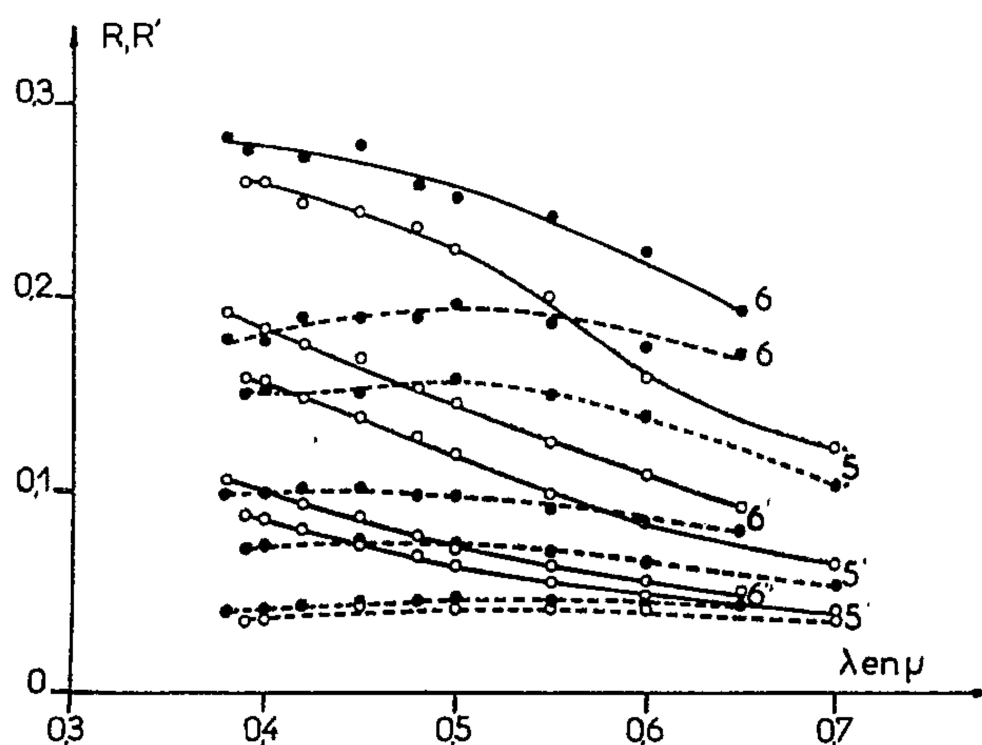


Fig. 1. — Variation de R et R′ en fonction de la longueur d'onde.

longueurs d'onde allant de 0,4 à 1,2 μ. La figure 1 donne R (en traits pleins) et R' (en traits interrompus) pour six couches. Les chiffres correspondent à des couches obtenues simultanément; les épaisseurs de ces couches, déterminées par pesées sont données dans le tableau suivant :

N° de la couche...	5.	5'.	5''.	6.	6'.	6''.
d(mμ)	50	25	12	60	30	15

La figure 2 donne les variations de T pour ces couches.

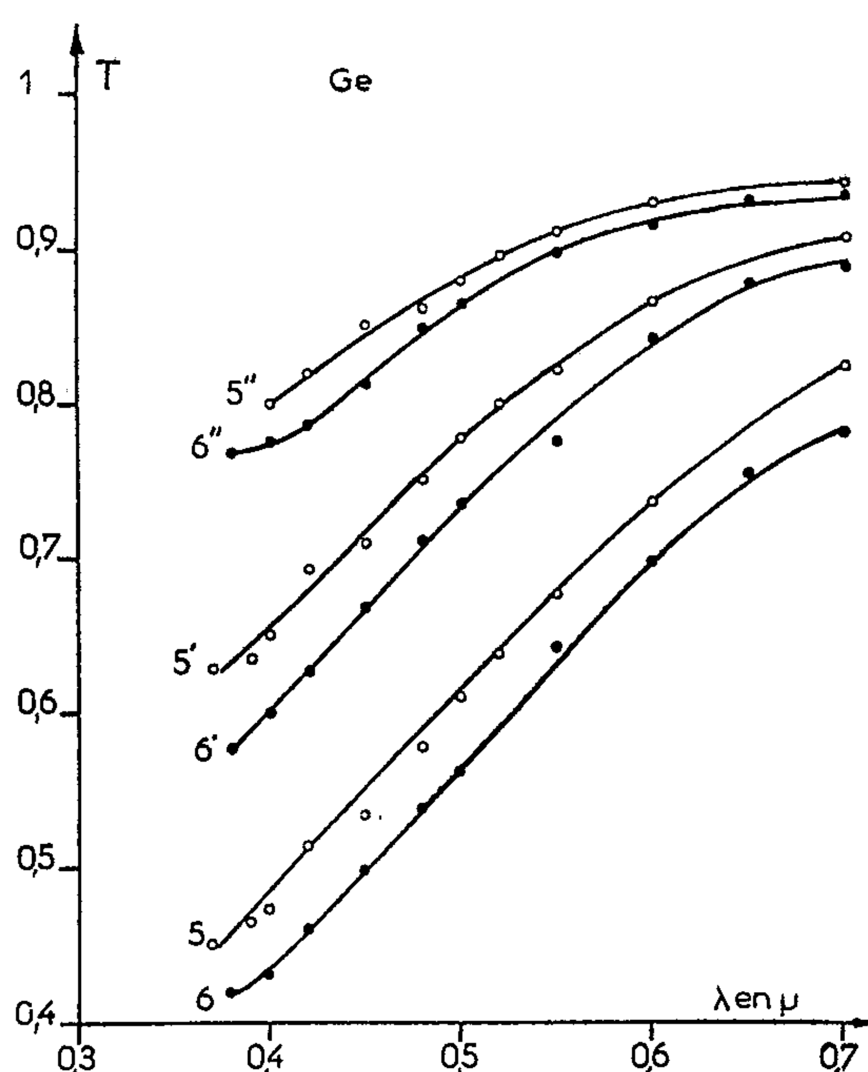


Fig. 2. — Variation de T en fonction de la longueur d'onde.

La partie imaginaire du déplacement électrique total est représentée sur la figure 3. ν est l'indice de réfraction d'une couche, $\varkappa$ son indice d'extinction et d son épaisseur; $2\nu\varkappa d$ est donné, pour des couches très minces, par la relation

$$2\nu\varkappa d = \frac{\lambda}{2\pi}\,\frac{n}{n-1}\,\frac{R-R'}{T},$$

où n est l'indice du support.

Les résultats concernant des longueurs d'ondes supérieures à 0,7 μ ne sont pas donnés, les couches étant alors très transparentes.

Interprétation. — On constate que la courbe donnant $2\nu\varkappa d$ décroît régulièrement lorsque la longueur d'onde croît. Ceci montre qu'il existe une bande d'absorption très importante dans l'ultraviolet, alors qu'aucune bande ne semble exister dans le visible.

L'étude du germanium massif a été faite par Avery et Clegg [2] qui ont constaté l'existence d'une bande importante dont le maximum se

trouve à 0,5 μ et d'une deuxième bande plus faible possédant un maximum à 0,3 μ. Ces auteurs indiquent que Gebbie ([3]) avait mis en évidence cette deuxième bande pour le germanium en couches minces. Gebbie trouvait qu'elle était beaucoup plus importante que dans le métal massif. Lukes ([4]) a étudié des couches minces de germanium plus épaisses que les nôtres pour des longueurs d'onde supérieures à 0,35 μ. Les résultats montrent qu'il existe une bande d'absorption à 0,5 μ, mais qu'une autre bande, au moins aussi importante, se trouve dans l'ultraviolet.

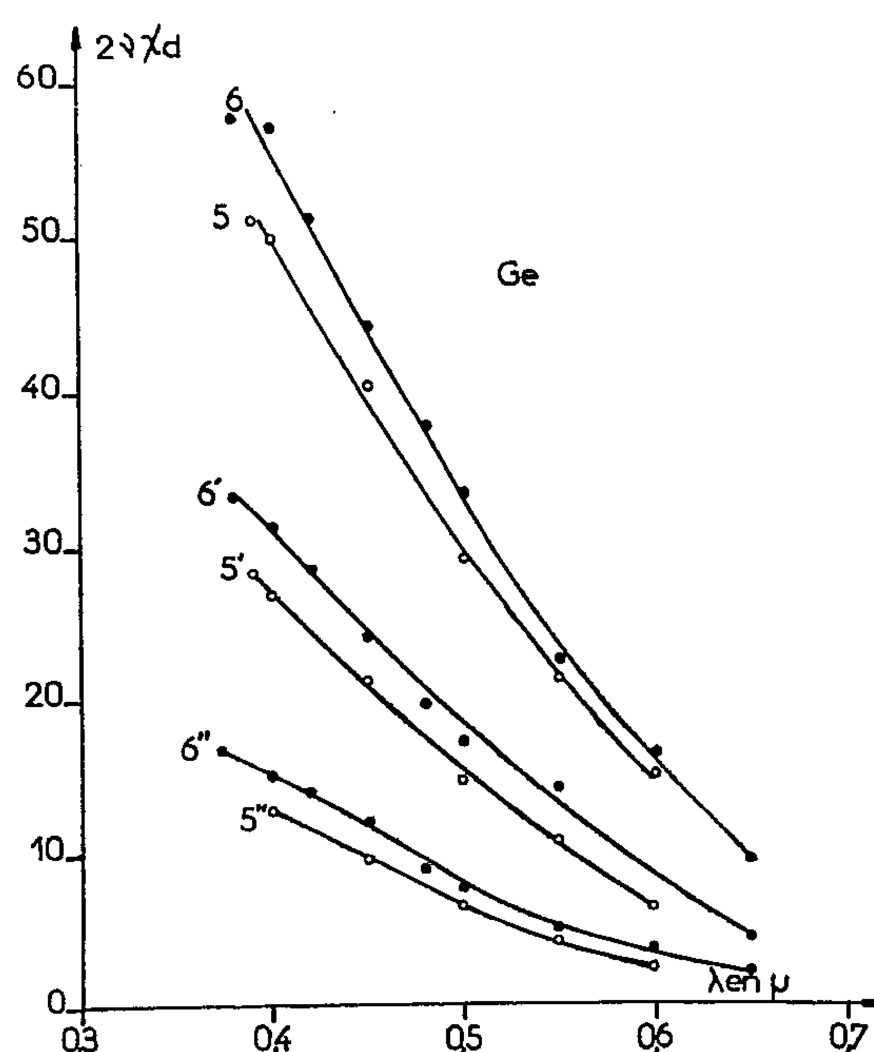


Fig. 3. — Variation de $2\nu\chi d$ en fonction de la longueur d'onde.

On constate donc que, lorsque l'épaisseur des couches diminue, il doit exister, dans l'ultraviolet, une bande d'absorption de plus en plus importante comparée à celle qui existe dans le visible. Cette dernière disparaît même, pour les couches les plus minces. Il est très probable qu'on se trouve en présence d'une bande d'absorption anormale.

Nous nous proposons prochainement de donner une interprétation théorique de ce phénomène.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

([1]) J. RICHARD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2762.
([2]) D. G. AVERY et P. L. CLEGG, *Proc. Phys. Soc.* (London), B, 66, 1953, p. 512.
([3]) H. A. GEBBIE, *Thèse*, University of Reading, 1952.
([4]) LUKES, *Czech. J. Phys.*, 10, n° 1, 1960, p. 59.

(*Laboratoire de physique générale, Faculté des Sciences, Marseille.*)

LUMINESCENCE. — *Étude du transfert non radiatif dans les scintillateurs liquides.* Note (*) de MM. **Yves Kœchlin**, **Alain Raviart** et **Milton Furst**, présentée par M. Francis Perrin.

Une étude précise de la forme des scintillations par échantillonnage de photons uniques a permis de confirmer expérimentalement les hypothèses de transfert non radiatif dans les solutions fluorescentes organiques utilisées en scintillation. Elle fournit les valeurs des temps de vie à l'état excité des molécules de solvants organiques ainsi que des molécules des corps dissous dans ces solvants.

Dans une Note précédente ([1]) une nouvelle méthode a été mise au point permettant de déterminer avec une grande précision la forme des impulsions lumineuses dont la durée peut être inférieure à la nanoseconde. Cette méthode permet de s'affranchir de la déformation apportée par la réponse impulsionnelle relativement longue du photomultiplicateur. Elle consiste à effectuer un échantillonnage dans lequel chaque photon est compté séparément et classé par rapport au barycentre de l'impulsion lumineuse. La réponse impulsionnelle du dispositif construit sur ce principe présente une forme gaussienne dont l'écart est de 0,3 ns ([2]).

Ce dispositif a été appliqué à l'étude de la forme des scintillations de solutions organiques fluorescentes excitées par des particules α, des particules β ou des photons γ ([3]).

Les résultats expérimentaux montrent que le flux lumineux de ces scintillations varie en fonction du temps (dans les premières nanosecondes) comme le produit de convolution de deux fonctions exponentielles ([4]), dont les constantes de temps sont en général assez différentes l'une de l'autre; la plus faible gouvernant la partie ascendante de la scintillation et la plus grande gouvernant la partie descendante.

Ces deux constantes de temps, que nous appellerons t_v et t_m, dépendent respectivement, d'après nos mesures et celles d'autres auteurs ([6]), de la nature du solvant et de la nature du soluté. L'une d'elles, en effet, pour un soluté donné, reste indépendante de la nature du solvant utilisé, ainsi que de la concentration de la solution (dans la mesure où le phénomène d'auto-inhibition du soluté reste négligeable).

Nous avons trouvé, par exemple, que t_m est de 1,7 ns pour le phénylbiphénylyloxadiazole (PBD) et de 2,4 ns pour le *p*-terphényl dans des solutions en équilibre avec l'air ambiant.

La constante de temps t_v qui gouverne en général la partie ascendante de la scintillation, diminue avec la concentration de telle sorte que son inverse $1/t_v$ reste proportionnel à la concentration C et suit l'expression $1/t_v = 1/t_0 + a\mathrm{C}$, où t_0 est la valeur extrapolée de t_v à $\mathrm{C} = 0$ et où a est une constante.

Nos expériences ont montré que t_0 était une valeur caractéristique du solvant, par exemple 7,2 ns pour le toluène et 5,7 ns pour le benzène;

tous deux en équilibre avec l'air ambiant. Ces valeurs sont en accord avec celles déterminées par d'autres méthodes [(5), (6)].

Le comportement de ces constantes de temps s'explique bien en admettant deux hypothèses : 1° t_v et t_m sont respectivement les temps de vie à l'état excité des molécules du solvant et du soluté; 2° les molécules du soluté s'excitent grâce à un transfert d'énergie des molécules du solvant, transfert non radiatif proportionnel à la concentration (7). En d'autres termes la probabilité de désexcitation par unité de temps $1/t_0$ des molécules du solvant pur est augmentée par une probabilité par unité de temps aC de désexcitation par transfert aux molécules du soluté.

Dans le cadre de ces hypothèses la valeur de la concentration C_0 à laquelle la moitié de l'énergie d'excitation des molécules du solvant se transfère aux molécules du soluté est donnée par la relation $a\,C_{1/2} = 1/t_0$ (7); c'est ce que nous avons vérifié tout d'abord dans le cas du toluène et du benzène où la fraction $1/at_0$ (calculée avec nos valeurs expérimentales de a et de t_0) correspond bien aux valeurs de $C_{1/2}$ obtenues par des mesures d'intensité de fluorescence de ces scintillateurs liquides par d'autres auteurs (7).

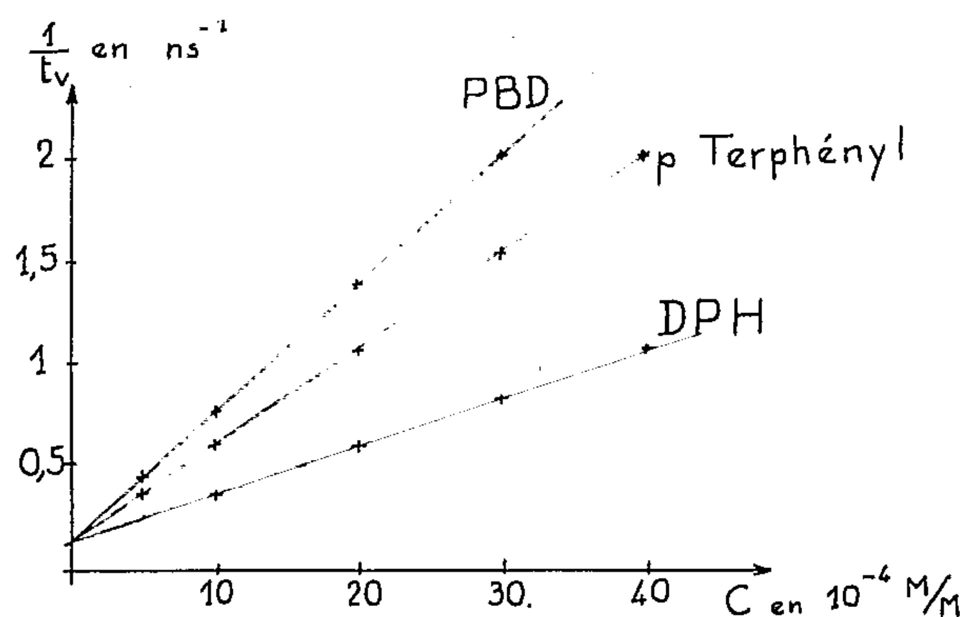


Fig. 1. — Variation du temps de vie à l'état excité des molécules du toluène en fonction de la concentration de divers solutés (solution en équilibre avec l'air ambiant).

Nous avons développé cette étude en l'appliquant à d'autres solutions fluorescentes en équilibre avec l'air ambiant, ou au contraire saturées d'argon afin d'en chasser l'oxygène. Nous exposons ici nos résultats.

On voit sur la figure 1 les variations de l'inverse du temps de vie à l'état excité des molécules de toluène ($1/t_v$) en fonction de la concentration des molécules de soluté (p-terphényl, PBD ou diphénylhexatriène). Les solutions étaient soumises au rayonnement d'une source de ^{60}Co.

On remarque la valeur caractéristique du solvant (0,14 ns^{-1}) de $1/t_0$ à concentration nulle. On constate que $1/t_v$ est bien proportionnel à la concentration du soluté C.

Nous avons groupé nos résultats dans le tableau I. On y trouve les valeurs des temps de vie t_0 et t_m à l'état excité des molécules de solvant

et de soluté. Lorsque les solutions sont désoxygénées par passage d'argon, la valeur de $1/t_0$ diminue et l'on trouve les temps de vie t_0 à l'état excité des molécules du solvant désoxygéné : 20 ns pour le toluène et le xylène, 17 ns pour le benzène. Ces valeurs correspondent bien à celles données par un autre auteur [8].

On peut comparer sur le tableau I les fractions $1/at_0$ avec les concentrations $C_{1/2}$ auxquelles la moitié de l'énergie d'excitation du solvant est transférée au soluté. Les valeurs de $C_{1/2}$ sont déterminées à partir des amplitudes de scintillations, que nous avons mesurées à l'aide d'un sélecteur multicanaux.

On voit que $C_{1/2}$ et $1/at_0$ sont égaux à 5 % près environ. Ceci montre que le transfert d'énergie d'excitation dans les scintillateurs liquides

TABLEAU I.

Temps de vie à l'état excité t_v et t_m des molécules de solvant et de soluté, coefficient de transfert a, fraction $1/at_0$ et concentration C_0.

Solutions en équilibre avec l'air.		t_0 (ns).	t_m (ns).	a (ns^{-1}/10^{-4} M/M).	$1/at_0$ (10^{-4} M/M).	$C_{1/2}$ (10^{-4} M/M).
Toluène +	*p*-terphényl	7,2	2,4	4,4	3,2	3,3
	DPH	7,2	3,6 (*)	2,6	5,4	5,3
	PBD	7,2	1,7	6,1	2,3	2,4
Benzène +	*p*-terphényl	5,7	2,4	6,1	2,8	2,9
	DPH	5,7	3,6 (*)	3,0	5,8	6,1
	PBD	5,7	1,7	6,2	2,9	2,8
Xylène + PBD		6,4	1,7	6,8	2,3	2,3
Anisole + PBD		6,9	1,7	5,8	2,5	2,4

(*) Jusqu'à 2 g/l.

étudiés ici est totalement non radiatif aux concentrations de l'ordre de 10^{-3} M/M.

Les solutions que nous avons étudiées sont séchées (par passage au tamis moléculaire 4 Å). Si cette précaution n'est pas nécessaire dans le cas du toluène et du benzène, elle est indispensable dans celui du xylène, ce dernier présentant un comportement tout à fait singulier sans cette précaution. L'étude de ce comportement fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) Y. KŒCHLIN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 391.
(2) B. AGRINIER et A. RAVIART, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1127.
(3) Y. KŒCHLIN, *Thèse*, Paris, Édition C. E. A., 1961.
(4) H. KALLMANN et G. H. BRUCKER, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1122.
(5) H. KNAU, *Z. Natur.*, 12 *a*, n° 11, 1957, p. 881.
(6) R. K. SWANK et W. L. BUCK, *I. R. E. Trans.*, nouv. série, 1958, p. 183.
(7) M. FURST et H. KALLMANN, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 816.
(8) I. B. BERLMAN, *Ultraviolet and Lifetimes Studies*, Luminescence of Organic Material, New-York, 1962, p. 64.

(C. E. N. S., Saclay et Solid State and Radiation Laboratory New York University, N. Y., U. S. A.).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Anomalies de réactivité des alliages* Fe-Al *et* Co-Al *au point de Curie du métal magnétogène.* Note (*) de M. **Marc Daire** et M[lle] **Jacqueline Boissier**, présentée par M. Georges Chaudron.

La vitesse d'oxydation des alliages répondant aux compositions Fe-Al et Co-Al passe par un maximum aux points de Curie respectifs du fer et du cobalt. L'analyse thermomagnétique et la microdiffraction électronique montrent la présence de métal magnétogène libre.

Au cours des études poursuivies sur la réactivité chimique des alliages, dont l'un des constituants est un métal ferromagnétique, il a été démontré qu'un certain nombre de solutions solides présentent un maximum de réactivité à la température correspondant au point de Curie du métal magnétogène pur (1). Cette anomalie se manifeste systématiquement dans le cas de solutions solides de première espèce, mais disparaît dès que la liaison perd son caractère typiquement métallique (2). Il nous a paru intéressant d'examiner l'oxydation des alliages dont la composition répond aux formules Fe-Al et Co-Al, dans des domaines de température englobant les points de Curie respectivement du fer et du cobalt. Ces alliages illustrent en effet le passage continu des solutions solides de première espèce aux combinaisons électroniques, avec altération de la liaison métallique.

L'oxydation a été suivie en déterminant la variation de poids des alliages à l'état divisé, maintenus à température et temps constants dans un courant d'oxygène. La figure 1 représente en fonction de la température, le pourcentage d'oxygène fixé après 15 mn et 2 h d'oxydation par l'alliage Fe-Al (limaille de dimensions moyennes comprises entre 100 et 150 μ). En raison du fort pourcentage d'aluminium, les taux d'oxydation restent faibles; pourtant nous décelons une anomalie vers 770°, point de Curie du fer. La figure 2 représente l'augmentation de poids après 15 mn d'une série d'échantillons de Co-Al correspondant à des particules dont les dimensions moyennes sont comprises entre 60 et 100, 100 et 150, 250 et 400 μ. Nous observons une variation de la vitesse d'oxydation vers 1125°, point de Curie du cobalt. Cette anomalie est particulièrement nette pour les plus gros grains dont la réactivité semble à peu près indépendante de la température, sauf dans la zone du point de Curie.

Cette étude de l'oxydation a été complétée par celle de la cémentation par l'oxyde de carbone de l'alliage Fe-Al. Le degré d'avancement de la réaction au bout de 60 mn peut être suivi par gravimétrie, mais la reproductibilité s'avère délicate (*fig.* 3, courbe pointillée). L'analyse thermomagnétique de l'alliage magnétique indique la formation de cémentite et de fer; un dosage magnétique peut donc être effectué : à champ constant la quantité p de produit nécessaire pour obtenir une force d'attraction

constante est inversement proportionnelle à la quantité de produit ferromagnétique formé, donc dans notre cas, à la réactivité de l'alliage. La figure 3 montre clairement que la cémentation s'effectue plus rapidement au point de Curie du fer.

Si la carburation par l'oxyde de carbone libère du fer presque pur, nous devons nous attendre à ce que l'oxydation ait des conséquences analogues. L'analyse thermomagnétique confirme, en effet, la formation

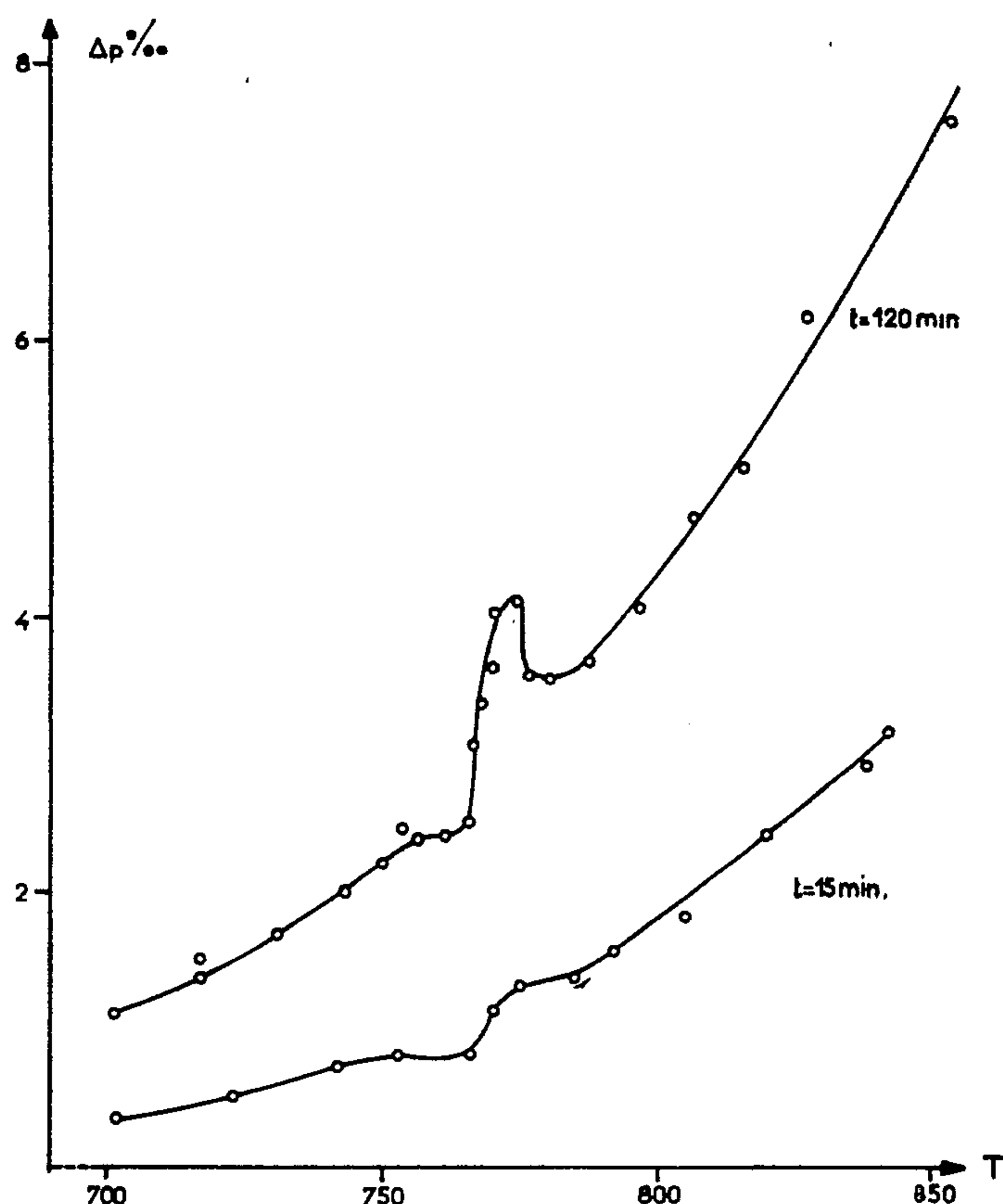


Fig. 1. — Pourcentage d'oxygène fixé en fonction de la température par Fe-Al.

de fer et de cobalt (en faible quantité : 100.10^{-6} environ) à partir de Fe-Al et Co-Al. Il faut noter que ce phénomène d'oxydation sélective, déjà signalé pour des teneurs en aluminium assez faibles ([3]) atteint ici un degré d'intensité remarquable, puisque la différence de concentration en aluminium, entre le centre et le pourtour des grains, atteint 50 atomes %.

L'étude par diffraction électronique a été réalisée sur des particules arrachées des grains de limaille par l'action des ultrasons basse fréquence (10 kHz). La diffraction généralisée confirme qu'entre 700 et 800° il se forme essentiellement $Al_2O_3\gamma$ à partir de Fe-Al ([4]). Dans le cas de l'alliage Co-Al, l'oxydation, qui a lieu entre 1100 et 1200°, donne naissance à $Al_2O_3\alpha$, CoO et vraisemblablement Al_2O_4Co. De plus, par microdiffraction

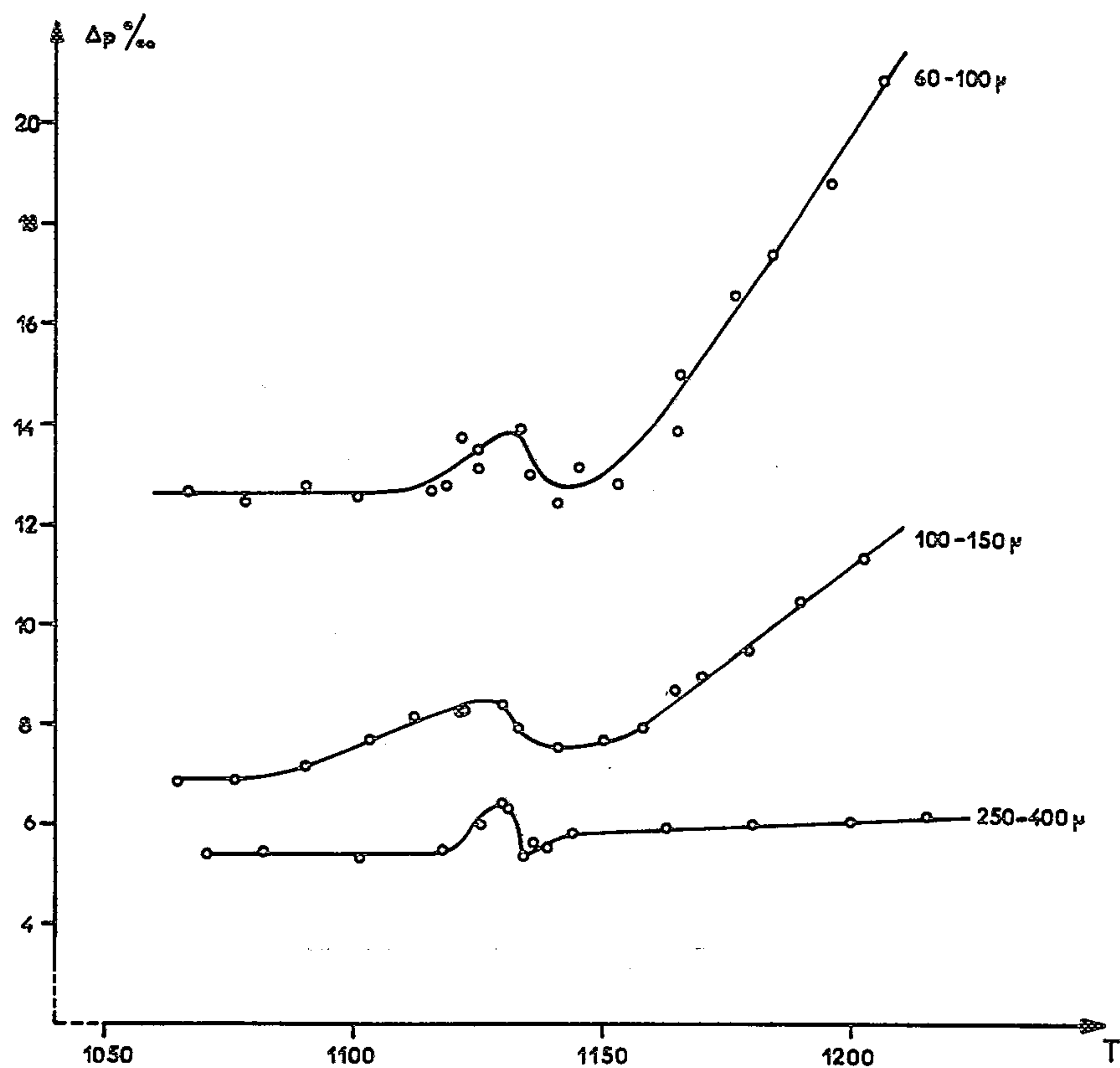


Fig. 2. — Pourcentage d'oxygène fixé en fonction de la température par Co-Al.

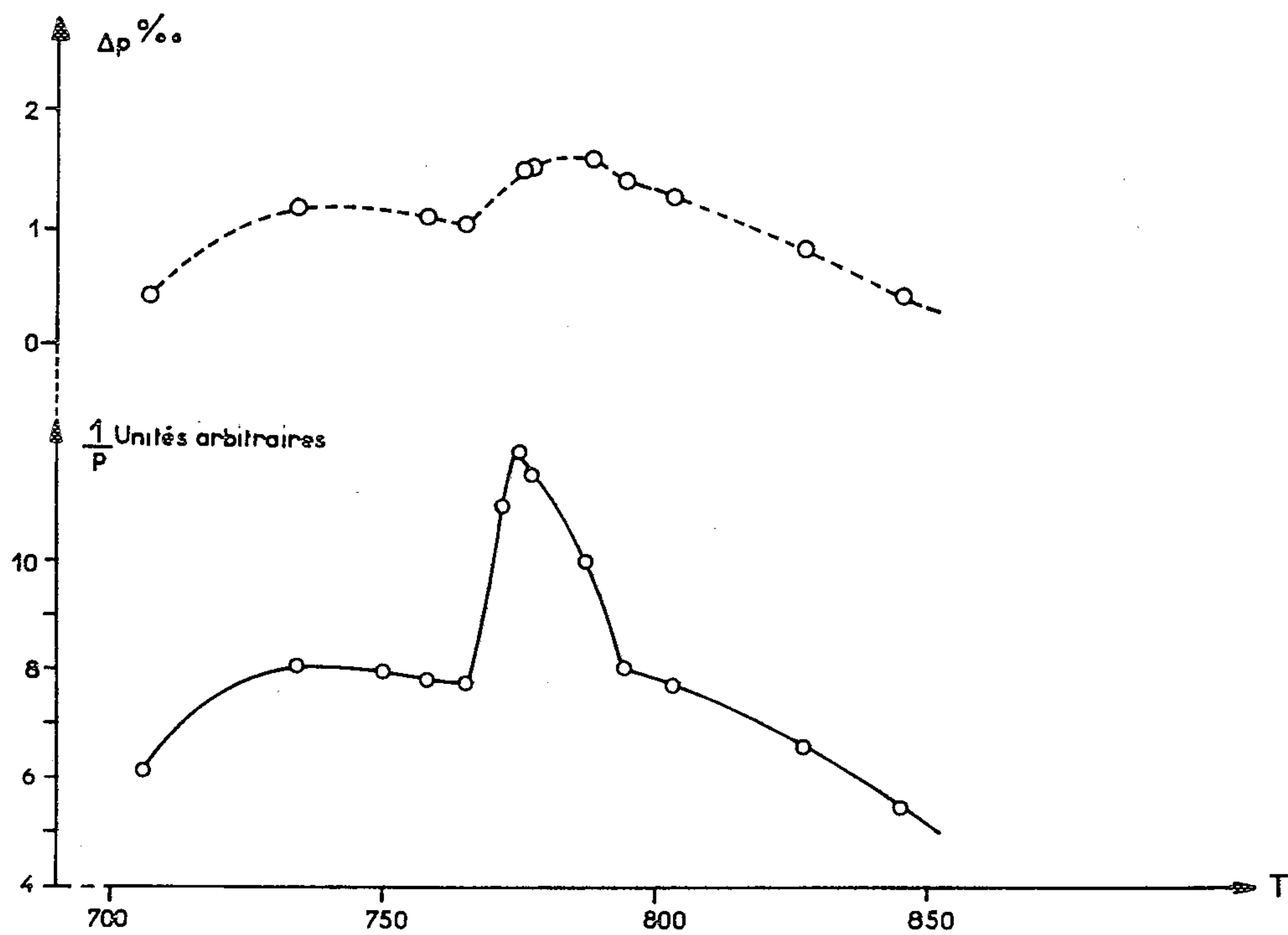


Fig. 3. — Cémentation de l'alliage Fe-Al en fonction de la température.

nous avons pu mettre en évidence l'apparition de cobalt cubique pratiquement pur (paramètre mesuré $a = 3{,}53_5$) (*fig.* 4).

Nous mettons donc en évidence au point de Curie du métal magnétogène une anomalie de réactivité chimique dans le cas de deux solutions solides correspondant à des combinaisons électroniques. Cependant, il faut signaler pour la première fois au cours de nos travaux la présence en faible quantité de métal magnétogène à l'état libre. Au cas où l'on

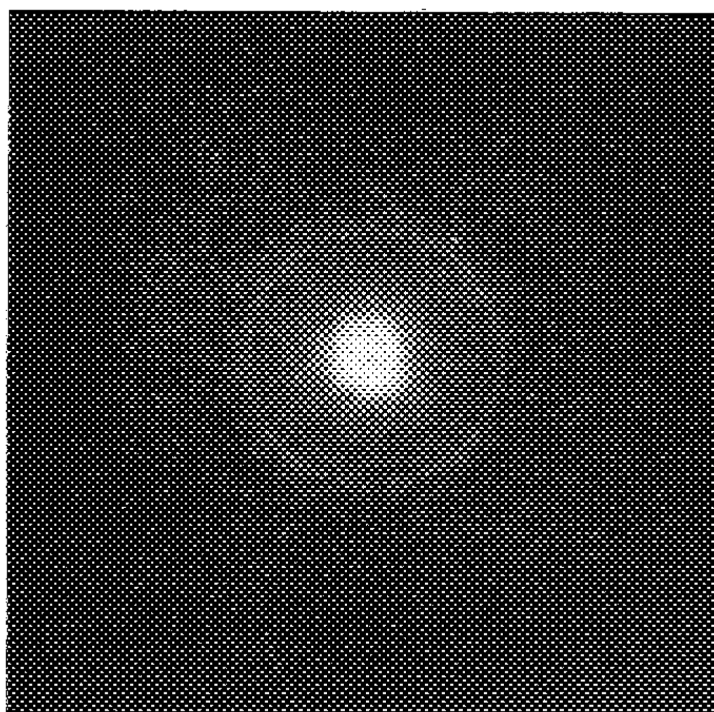


Fig. 4. — Diagramme de microdiffraction électronique d'une particule de limaille de Co-Al après oxydation : cobalt cubique.

voudrait, dans ce cas particulier, relier l'anomalie observée à la présence du fer ou du cobalt libre, due à l'oxydation sélective de l'aluminium, il nous faudrait admettre alors à la température de Curie une accélération de l'un des trois processus suivants :

1° diffusion de l'aluminium à travers le constituant ferromagnétique;

2° diffusion du fer ou du cobalt à l'interface métal-oxyde;

3° diffusion de l'oxygène vers l'intérieur, processus pouvant intervenir au cours de l'oxydation de ce type d'alliages (5).

Cependant, une interprétation basée sur une modification au point de Curie du mécanisme de réaction sous l'influence du métal magnétogène, ne peut être acceptée dans le cas général où la présence de ce métal magnétogène libre n'a pu être constatée.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) H. Forestier et G. Nury, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1297; H. Forestier et L. Seigneurin, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2052.

(2) M. Daire et H. Forestier, *IVe Intern. Symp. on the Reactivity of Solids*, Amsterdam, 1960.

(3) P. Chevenard et X. Wache, *Rev. Métal.*, 45, 1948, p. 121.

(4) P. Pépin, L. Tertian et J.-J. Trillat, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1885.

(5) J. Moreau et J. Bénard, *Colloque du C. N. R. S. : La Chimie des hautes températures*, 1955.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, Laboratoire de Chimie générale.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination microcalorimétrique des caractéristiques de l'yttrium 90 et de la perte d'énergie due au freinage des* β. Note (*) de MM. **Pierre Boivinet**, **Édouard Calvet** et **Yves Ozias**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente (1) nous avons déterminé les caractéristiques de sources radioactives définies (phosphore 32, soufre 35, iode 131) au moyen du microcalorimètre É. Calvet et nous avons appliqué la méthode à l'étude quantitative de mélanges de radioéléments [(2), (3)].

Ces radioéléments sont des émetteurs β, et la perte d'énergie par freinage (Bremsstrahlung) (4) est à envisager.

Dans la présente Note nous avons étudié l'yttrium 90 fourni sous forme d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) en grains. Nous avons retrouvé la valeur classique de la période de l'yttrium 90, soit T = 64, 5 h à 2 % près.

L'énergie maximale du rayonnement β est élevée, 2,18 MeV : dans ce cas la perte d'énergie par freinage n'est plus négligeable, et nous avons été amenés à effectuer le calcul du terme correctif pour avoir une meilleure valeur de l'énergie moyenne $\overline{E}_{0\beta}$.

Quand un électron animé d'une grande énergie passe dans le champ électrique du noyau, il change de direction, sous l'influence du champ coulombien; l'électron subissant une accélération peut émettre un photon; les photons ainsi produits constituent le rayonnement de freinage de l'électron.

L'énergie maximale qu'un électron peut perdre par freinage est égale à son énergie cinétique.

La perte d'énergie par unité de longueur parcourue par le rayonnement est donnée par la relation

$$\left(\frac{dE}{dX}\right) = NE\Phi, \qquad (1)$$

N étant le nombre d'atomes par unité de volume de l'écran absorbant, Φ la section efficace totale de freinage, E l'énergie de l'électron.

Pour $mc^2 \ll E \ll 137\, mc^2\, Z^{1/3}$, on peut négliger l'effet d'écran et intégrer la section efficace différentielle $d\Phi$ (4) :

$$\Phi = \frac{Z(Z+1)}{137}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2\left[4\log_e\left(\frac{2E}{mc^2}\right) - \frac{4}{3}\right], \qquad (2)$$

avec

$$\Phi = Z(Z+1)\times 5{,}79.10^{-28}\ \text{cm}^2. \qquad (3)$$

Dans le cas où l'effet d'écran est total, c'est-à-dire $E \gg 137\, mc^2 Z^{1/3}$, nous avons

$$\Phi = Z(Z+\zeta)\times 5{,}79.10^{-28}\left(4\log_e 183 Z^{-\frac{1}{3}} + \frac{2}{9}\right), \qquad (4)$$

ζ est un rapport donné par des tables et variant de 1,14 pour $Z = 92$ à 1,40 pour $Z = 1$ et pour $Z = 10$, $\zeta = 1,29$.

Dans les cas intermédiaires il faut effectuer une intégration numérique pour obtenir Φ.

Aux énergies élevées (et en première approximation) Φ est considérée comme une constante, on peut intégrer (1), d'où

$$\overline{E}_{\beta} = \overline{E}_{0\beta}\, e^{-N\Phi X}, \tag{5}$$

$\overline{E}_{0\beta}$ étant l'énergie moyenne du radioélément considéré.

Soit

$$\Delta\overline{E}_{0\beta} = \overline{E}_{0\beta}(1 - e^{-N\Phi X}) \tag{6}$$

la perte par rayonnement de freinage transformée en énergie de rayonnement γ. Toute l'énergie n'est pas perdue pour le microcalorimètre; une partie de ce rayonnement est absorbée par le container, la cellule en verre et la cartouche d'argent selon la loi

$$\Delta\overline{E}_{0\beta}(1 - e^{-\mu X}), \tag{7}$$

μ étant le coefficient d'absorption linéaire du ou des matériaux, et X l'épaisseur de la matière traversée par le rayonnement.

Nous avons utilisé un container en fer d'épaisseur 0,15 cm, la cellule en verre et la cartouche d'argent ont des épaisseurs respectives de 0,05 et 0,0025 cm. Le calcul théorique de l'énergie moyenne nous a donné $\overline{E}_{0\beta} = 0,936$ MeV.

D'où la perte $\Delta\overline{E}_{0\beta} = 0,0761$ MeV et la perte relative $\Delta\overline{E}_{0\beta}/\overline{E}_{0\beta} = 8,13\ \%$.

L'énergie transmise, donc perdue définitivement par le microcalorimètre vaudra

$$\Delta E_{\beta tr} = \Delta\overline{E}_{0\beta}\, e^{-\mu x} = 0,0345 \text{ MeV}.$$

Des calculs analogues ont été faits pour le soufre 35, l'iode 131, et le phosphore 32. Les valeurs théoriques trouvées sont données dans le tableau ci-dessous :

Noms.	$\overline{E}_{0\beta}$ (MeV).	Perte par freinage $\Delta\overline{E}_{0\beta}$ (MeV).	$\Delta E_{\beta perdue}$ (MeV).	Pourcentage définitif perdu (%).
Soufre 35	0,0583	0,00474	0	0
Iode 131	0,200	0,0162	0	0
Phosphore 32	0,708	0,0576	0,0116	1,64
Yttrium 90	0,936	0,0761	0,0345	3,69

Résultats expérimentaux. — La valeur de l'énergie moyenne calculée à partir de l'expérience calorimétrique est l'énergie brute; pour passer à l'énergie moyenne vraie, nous effectuerons le calcul ci-dessous :

L'énergie moyenne vraie $\overline{E}_{0\beta}$ est égale à l'énergie moyenne brute $\overline{E}_{0\beta brute}$, augmentée de la perte par Bremsstrahlung $\Delta\overline{E}_{0\beta}$ et diminuée de la quan-

tité d'énergie absorbée par le container, la cellule en verre et la cartouche d'argent $\Delta\overline{E}_{\beta abs}$.

D'où

$$\overline{E}_{0\beta} = \overline{E}_{0\beta brute} + \Delta\overline{E}_{0\beta bremss.} - \Delta\overline{E}_{\beta abs}. \tag{8}$$

Soit en combinant (6) (7) avec (8), nous aurons la relation donnant l'énergie vraie en fonction de l'énergie brute donnée par l'expérience.

D'où

$$\overline{E}_{0\beta} = \frac{e_0 \overline{E}_{0\beta brute}}{1 - (1 - e^{-N\Phi x})\, e^{-\mu x}}. \tag{9}$$

(La valeur de μ adoptée pour ce calcul d'un terme correctif correspond à l'énergie brute, cette valeur est très voisine de celle qui correspond à l'énergie réelle.)

Les valeurs expérimentales sont données dans le tableau ci-dessous :

Noms.	$\overline{E}_{0\beta}$ brute (MeV).	$\overline{E}_{0\beta}$ (MeV).	Perte par freinage $\Delta\overline{E}_{0\beta}$ (MeV).	$\Delta\overline{E}_{\beta tr. perdue}$ (MeV).	Pourcentage. définitif perdu (%).
Soufre 35	0,057	0,057	0,0046	0	0
Iode 131	0,190	0,190	0,0154	0	0
Phosphore 32	0,690	0,702	0,0570	0,0115	1,64
Yttrium 90	0,900	0,934	0,0759	0,0344	3,68

Les résultats expérimentaux sont en accord avec les résultats théoriques, la perte par rayonnement de freinage intervient de façon appréciable dans le cas du phosphore 32 et surtout de l'yttrium 90, en raison de son énergie de rayonnement β élevée, la perte est négligeable pour le soufre 35 et l'iode 131.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) P. Boivinet, É. Calvet, Y. Ozias et H. Roux, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2944.

(2) Y. Ozias, *Application de la microcalorimétrie à l'étude des corps radioactifs* (*Thèse de 3e cycle*, novembre 1961).

(3) P. Boivinet, É. Calvet et Y. Ozias, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2964.

(4) Heitler, *The quantum theory of radiation*, Oxford.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse, 35 bis, rue de Turenne, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur un type très particulier de glissement observé dans un fer de haute pureté.* Note (*) de M. **Paul Morgand**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans des gros cristaux de fer de zone fondue, nous avons pu mettre en évidence un type très particulier de lignes de glissement : nettes, bien individualisées et rectilignes. Ce mode de glissement introduit peu de dislocations dans le métal. Il est inhibé par une taille des grains trop petite et par une pureté du métal insuffisante.

Nous décrirons dans cette Note les différents types de bandes de glissement que nous avons pu observer dans le fer au début de l'écrouissage par traction. La surface des éprouvettes écrouies a été observée par microscopie optique.

Deux fers de puretés très différentes ont été étudiés. D'une part, un fer industriel du type Armco décarburé par un recuit de 72 h à 870°C sous hydrogène et, d'autre part, un fer électrolytique purifié par zone fondue [1]. Le fer Armco a été préparé sous forme de gros cristaux de l'ordre du centimètre carré. Ces gros cristaux étaient obtenus par la méthode d'écrouissage critique et recuit. Pour le fer de zone fondue, deux tailles de grains différentes ont été envisagées : la première de 1/100 de millimètre carré, la seconde de l'ordre du centimètre carré. La technique utilisée pour obtenir la première taille de grains a déjà été décrite [2]. Il s'agit d'un fort laminage suivi d'un recuit à 800°C. Pour avoir des cristaux d'environ 1 cm^2 avec du fer de zone fondue, on donne un écrouissage critique de 10 % à des éprouvettes comportant 150 à 200 grains/mm^2. Une telle taille de grains au départ est obtenue par un choix judicieux de la température de recuit [3]. Un recuit de 24 h à 870°C permet alors la recristallisation sous forme de gros cristaux de l'ordre du centimètre carré, sans sous-structure, mais contenant néanmoins quelques macles. Toutes nos éprouvettes avaient une épaisseur voisine de 6/100 de millimètre. Après l'étude au microscope optique, cette faible épaisseur nous a permis un amincissement électrolytique facile et une observation des structures d'écrouissage dans le microscope électronique.

Les éprouvette de fer de zone fondue à gros grains d'environ 1 cm^2 ont été écrouies de 4 % par traction. Leur surface présente alors des lignes de glissement d'un aspect tout à fait inhabituel dans le fer : très nettes, bien individualisées et résolubles en segments parfaitement rectilignes. La micrographie n° 1 montre plusieurs de ces lignes de glissement situées près d'une macle. La macle est une macle de recuit, présente dans le métal avant écrouissage. Très souvent, les lignes de glissement de ce type sont tangentes à une macle et sensiblement parallèles à un joint cohérent. Il est possible que la macle agisse alors comme source de dislocations [4].

Entre 4 et 8 % d'écrouissage suivant les grains, les bandes de glissement classiques du fer apparaissent (micrographie n° 2). Ces bandes sont diffuses, peu différenciées et toujours plus ou moins ondulées.

Parallèlement à l'étude de la surface de nos échantillons en microscopie optique, nous avons suivi l'évolution de leur structure par microscopie électronique en transmission : tant que les grandes lignes de glissement prédominent, la densité de dislocations reste faible à l'intérieur du métal. Lorsque l'écrouissage augmente et que le second type de bandes apparaît, la densité de dislocations croît très vite. Tous ces faits semblent



Fig. 1. — Fer de zone fondue à gros grains écroui de 4 % (G × 70).

montrer que dans les gros cristaux de fer de zone fondue, un phénomène de glissement facile intervient au début de l'allongement et se manifeste par les grandes lignes de glissement rectiligne.

Nous avons examiné la surface d'échantillons de fer de zone fondue à petits grains, c'est-à-dire contenant environ 100 grains/mm². On constate alors que, dès le début de l'écrouissage par traction, il est possible d'observer les bandes de glissement courtes et ondulées du même type que celles de la micrographie n° 2. L'autre système de lignes de glissement n'apparaît à aucun moment.

Nous avons également examiné la surface de gros cristaux de fer Armco allongés par traction de 4 %. Dans ce métal, les lignes de glissement nettes et bien différenciées du premier type existent aussi, mais on ne les observe

que très rarement et surtout elles sont bien plus courtes que dans le métal de zone fondue.

Pour cet écrouissage de 4 %, les bandes de glissement ondulées du second type prédominent alors qu'elles sont à peu près inexistantes dans les gros cristaux de fer de zone fondue après un allongement identique.



Fig. 2. — Fer de zone fondue à gros grains écroui de 6 % (G × 200).

En résumé, nous avons montré que, pour de gros cristaux de fer de haute pureté, il existe au début de la déformation un faciès très particulier de lignes de glissement. Ce faciès correspond vraisemblablement à un phénomène de glissement facile. Il peut être inhibé par une taille de grains trop petite et par une pureté du métal insuffisante.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) J. Talbot, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.

(2) P. Morgand, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2578.

(3) S. Besnard, *Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté* (*Colloque International du C. N. R. S.*, Paris, octobre 1959, p. 129).

(4) A. W. Sleeswyk, *Act. Met.*, 10, n° 8, 1962, p. 705.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Un mécanisme de la rupture ductile des métaux.* Note (*) de MM. **Jean Plateau** et **Joseph Gurland**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'examen par microfractographie de surfaces de rupture ductile de métaux contenant des inclusions ou des précipités (*fig.* 1), complété par l'observation au microscope optique de fissures se produisant au niveau de ces particules tout au début de la déformation plastique (*fig.* 2 et 3) permet de comprendre le mécanisme de ce type de rupture [(1), (2)]. Ces fissures s'élargissent au cours de la déformation plastique, qui se concentre à leurs extrémités, et donnent ainsi naissance à des trous. Il y a ensuite striction interne des pédoncules séparant ces trous, ce qui conduit à la rupture.

Nous admettons que l'allongement d'ensemble pour lequel apparaissent des fissures est négligeable, de même que la déformation d'ensemble qui prend place entre le début des phénomènes de striction interne et la rupture : l'expérience montre, en effet, que ces déformations sont faibles. Nous supposons donc que, pour une déformation faible, il se forme au niveau des inclusions des fissures planes de forme circulaire, perpendiculaires à l'axe de l'effort et de diamètre moyen égal à la dimension moyenne des inclusions $2a_0$.

Pour rendre compte du changement de forme de ces fissures lorsque la déformation se poursuit, nous devons introduire un facteur de concentration de la déformation c. Nous admettons que les fissures sont des ellipsoïdes de révolution dont nous désignons l'axe parallèle à la direction de l'effort BB′ par $2b$, et les axes perpendiculaires à cette direction par $2a$, ces quantités représentant des valeurs moyennes. Si ε_b est l'allongement relatif à BB′ et ε la déformation d'ensemble du matériau, nous définissons c par le rapport $d\varepsilon_b/d\varepsilon$. c doit tendre vers 1 quand le rayon au front de la fissure $r = b^2/a$ tend vers l'infini, et tendre vers l'infini quand r tend vers zéro, puisque les fissures, linéaires au moment où elles se forment, augmentent ensuite d'épaisseur. Au voisinage des extrémités de la fissure il doit se produire une concentration de l'allongement qui, dans un échantillon sans fissure et sans inclusion, serait réparti dans une zone dont on peut supposer que la dimension dépend surtout de a. Dans ces conditions, nous prendrons

$$c = 1 + \frac{k_1 a}{r} = 1 + k_1 \frac{a^2}{b^2},$$

k_1 étant une constante.

On en déduit

$$b^2 = \frac{2k_1 a_0^2}{3} e^{-\varepsilon} \left[e^{3(\varepsilon-\varepsilon_0)} - 1\right]$$

si les dimensions transversales dans l'inclusion subissent la même déformation que le métal avoisinant et si elles ne sont pas affectées par l'effet de concentration ($a = a_0\, e^{-\varepsilon/2}$, cas α), ou

$$b^2 = k_1 a_0^2 \left[e^{2(\varepsilon-\varepsilon_0)} - 1\right]$$

si l'inclusion est rigide ($a = a_0$), ce qui doit être le cas le plus fréquent (cas β).

Nous supposons maintenant que la striction interne, c'est-à-dire la rupture, se produit pour une valeur critique k_2 du rapport b/L, où L est le libre parcours moyen entre particules, dans la direction perpendiculaire à l'axe de l'effort, quand le métal a subi la déformation ε. Soit L_0 le libre parcours moyen dans le métal non déformé et f la proportion en volume d'inclusions; compte tenu des relations

$$\frac{\mathrm{L}_0}{a_0} = \frac{2}{3}\left(\frac{1-f}{f}\right),$$

valable pour des particules sphériques, et $\mathrm{D} = \mathrm{D}_0\, e^{-\varepsilon/2}$, D étant la distance moyenne entre les centres des particules, la rupture se produit pour l'allongement ε_{R} défini par la relation

$$(1) \qquad \varepsilon_{\mathrm{R}} = \varepsilon_0 + \frac{1}{3}\log\left[1 + \frac{2}{3}\,\frac{k_2^2}{k_1}\left(\frac{1-f}{f}\right)^2\right] \qquad (\text{cas } \alpha)$$

ou par

$$(2) \qquad \varepsilon_{\mathrm{R}} = \varepsilon_0 + \frac{1}{2}\log\left[1 + \frac{k_2^2}{k_1}\left(\frac{2}{3}\,\frac{1+2f}{f}\,e^{-\varepsilon\frac{\mathrm{R}}{2}} - 2\right)^2\right] \qquad (\text{cas } \beta),$$

On voit que ε_{R} ne dépend du nombre et de la dimension des particules que par le paramètre f.

Si, comme nous l'avons dit plus haut, nous supposons $\varepsilon_0 = 0$, nous pouvons comparer ces équations avec les résultats expérimentaux de Edelson et Baldwin [3]. Sur la figure 4 ont été portés :

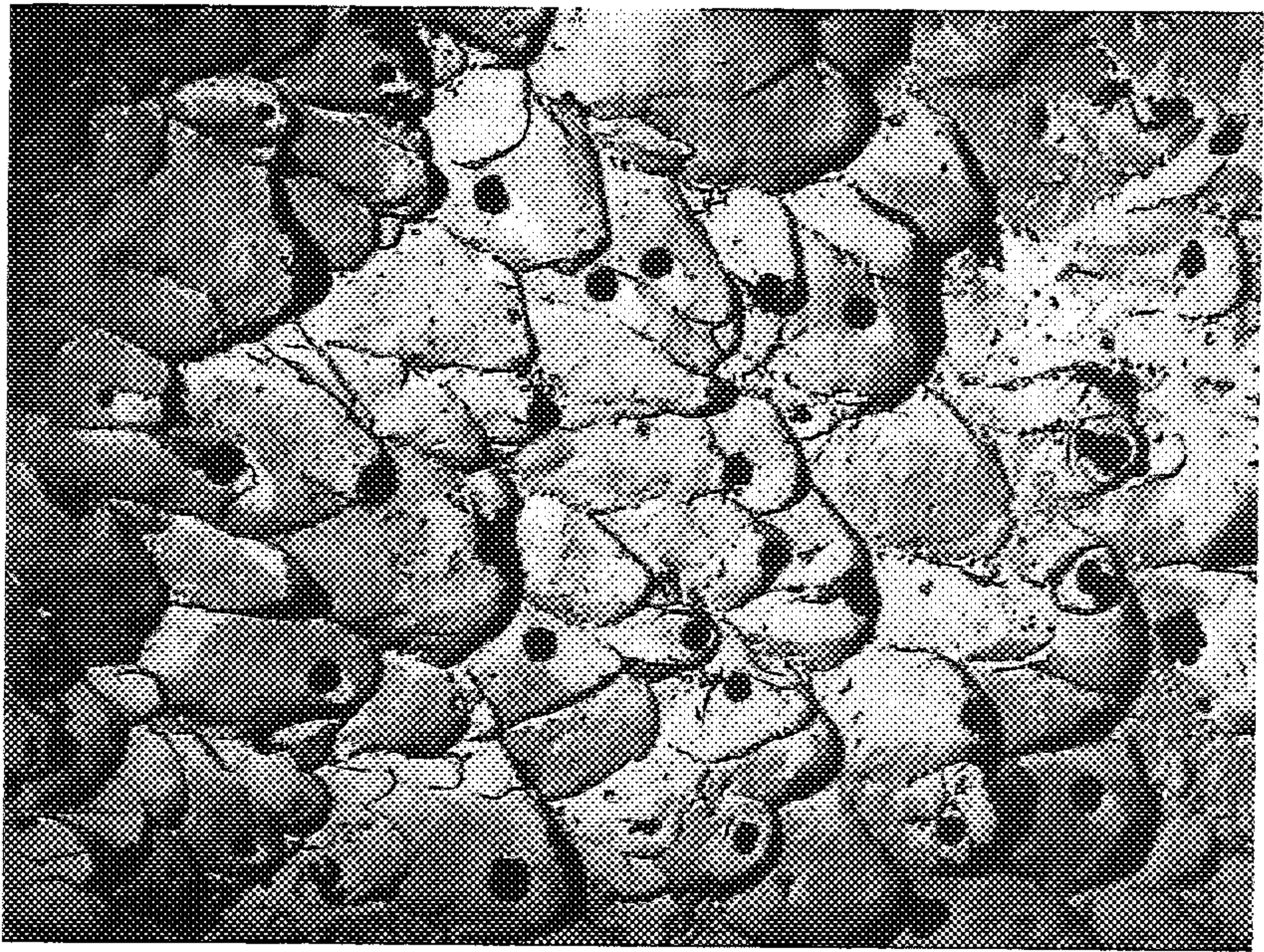
— les points obtenus expérimentalement par ces auteurs et la courbe expérimentale moyenne qu'ils ont tracée (a);

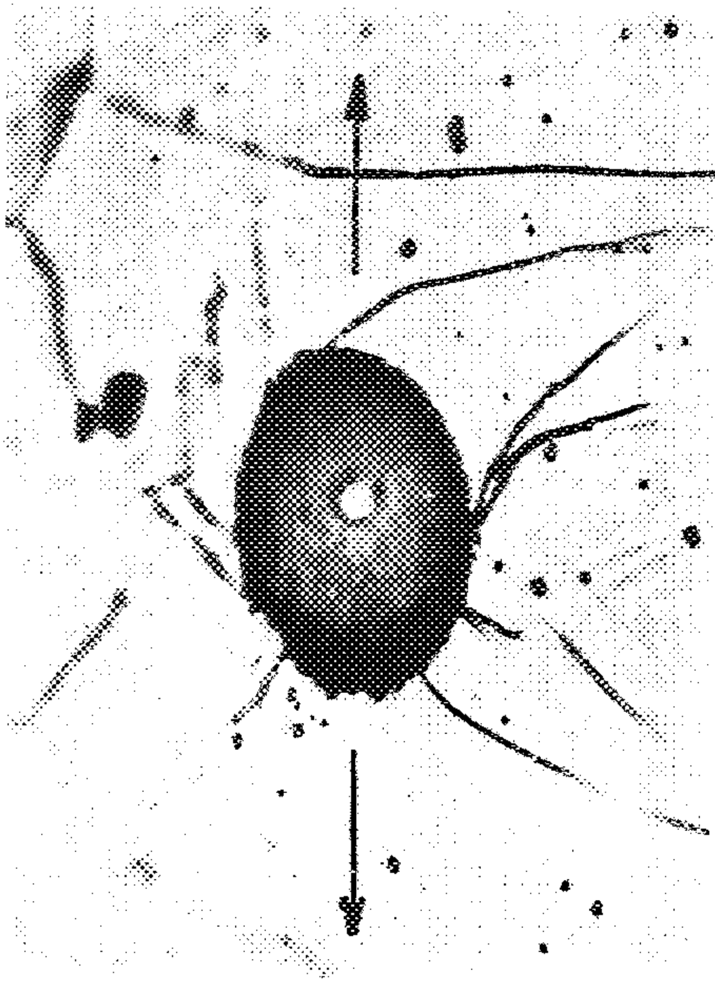
Explications des figures.

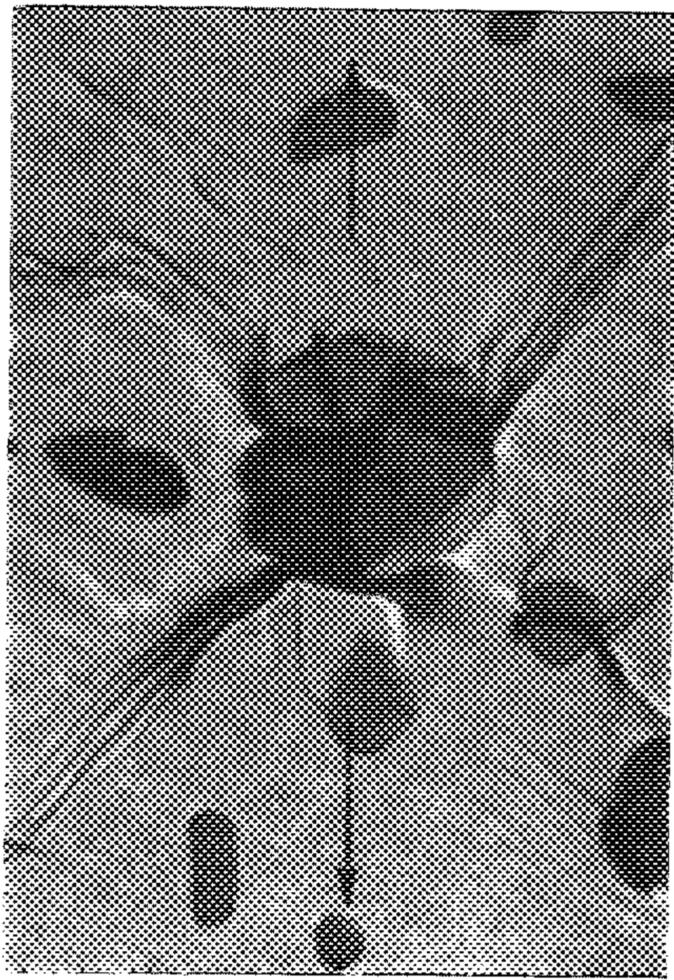
Fig. 1. — Rupture ductile d'un acier à 0,05 % de carbone et 1 % de molybdène (microfractographie). (G × 10 000.)

Fig. 2. — Inclusion observée en surface dans du fer Armco. Fissure à l'interface inclusion-matrice provoquée par une déformation dans le sens indiqué. (G × 400.)

Fig. 3. — Particule de silicium dans un alliage aluminium-silicium. Fissures provoquées par la déformation. (G × 800.)







— la courbe (b) obtenue au moyen de la formule (1) ci-dessus pour $k_2^2/k_1 = 0{,}0095$, valeur déterminée pour que les courbes (a) et (b) coïncident pour $\varepsilon = 0{,}5$ ($f = 0{,}041$);

— la courbe (c) correspondant à la formule (2) ci-dessus pour $k_2^2/k_1 = 0{,}012$, valeur déterminée comme dans le cas précédent.

Les différences entre les résultats calculés dans les cas (α) et (β) sont très faibles par rapport à la dispersion des mesures. La comparaison entre ces deux cas devrait d'ailleurs être faite pour la même valeur de k_2^2/k_1. Si, par exemple, on admet la valeur 0,012 on obtient pour le cas (α) des valeurs de ε_R un peu plus élevées qui sont également portées sur la figure 4 (courbe d). Nous n'avons pas de résultat permettant de faire une comparaison avec l'expérience.

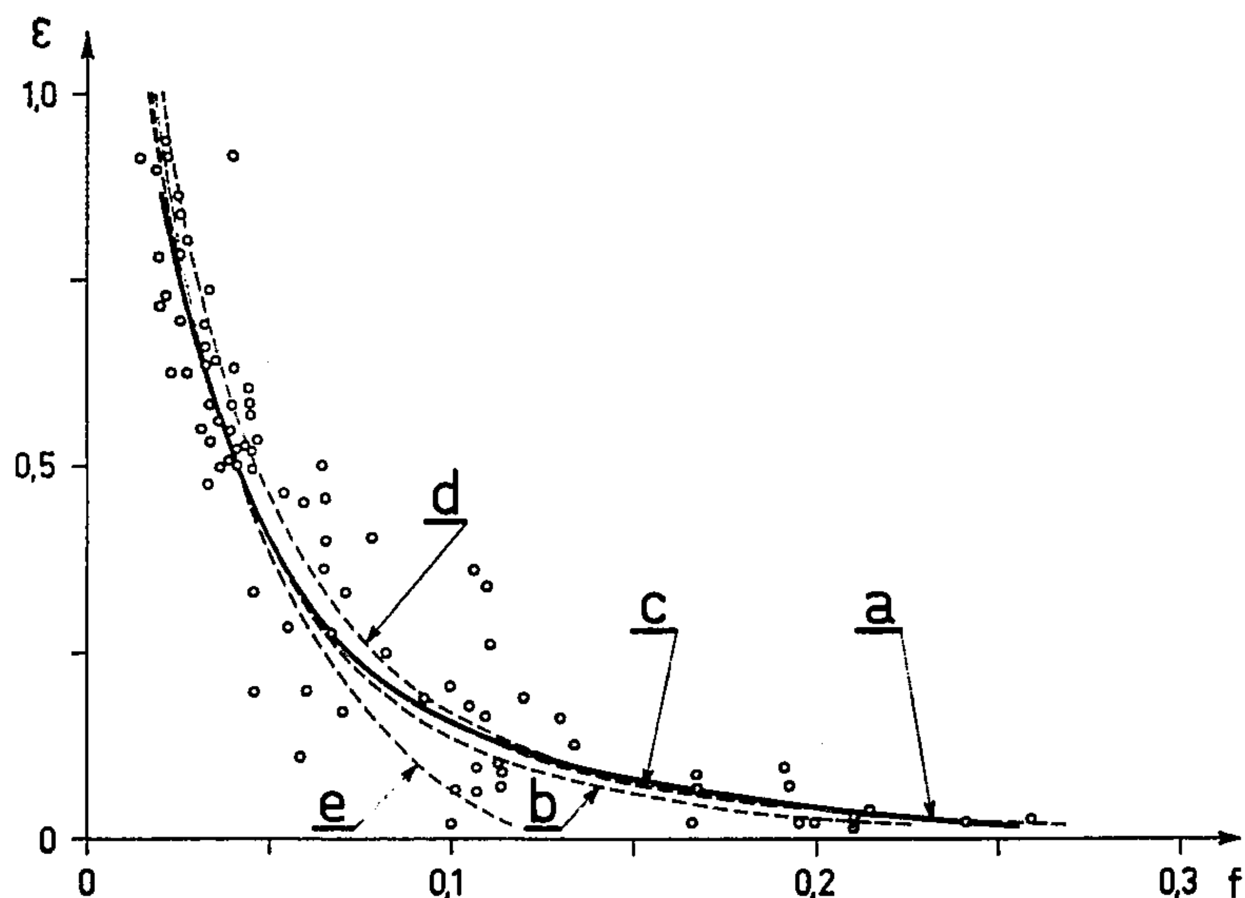


Fig. 4.

Valeurs de k_2 et de k_1. — Les résultats expérimentaux qui viennent d'être examinés ont permis de déterminer la valeur du rapport k_2^2/k_1, qui est voisine de 0,01.

k_1 peut être estimé à 3 d'après des mesures d'allongement faites sur des trous circulaires dans des tôles d'aluminium, en admettant que ce résultat est encore à peu près valable pour le cas de trous sphériques. Ceci donne $k_2 = 0{,}18$. On aurait pu s'attendre à trouver pour k_2 une valeur plus élevée, mais il ne faut pas oublier que L est la valeur du libre parcours *moyen* et que c'est à partir de particules proches les unes des autres que se forme une fissure conduisant à la rupture.

Cas où le métal contient des trous. — D'après les résultats d'Edelson et Baldwin, la courbe de la figure 4 est valable si le métal contient des trous, au lieu de précipités.

On peut songer à appliquer l'équation (1) à ce cas, en prenant pour ε_0 une valeur telle que b soit égal à a_0 pour $\varepsilon = 0$ (trous sphériques).

Ceci donne

$$e^{3\varepsilon_R}\left(\frac{3}{2k_1}+1\right)-1=\frac{2}{3}\frac{k_2^2}{k_1}\left(\frac{1-f}{f}\right)^2. \tag{3}$$

Cette formule est valable lorsque la déformation dans les zones séparant les trous est forte au moment où la condition $h/L = k_2$ est remplie. Dans le cas d'une forte densité de trous il n'en est pas ainsi : il faut encore un allongement d'ensemble notable pour que la striction puisse se produire, et l'allongement de rupture est supérieur à la valeur ε_R donnée par (3). C'est ce que montre la courbe (*e*) calculée à partir de l'équation (3) pour $k_2^2/k_1 = 0{,}016$ (valeur déterminée pour que $\varepsilon = 0{,}5$ pour $f = 0{,}041$) et $k_1 = 3$.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) J. PLATEAU, G. HENRY et C. CRUSSARD, *Revue Universelle des Mines*, 12, n° 10, 1956, p. 543.

(2) C. CRUSSARD, J. PLATEAU, R. TAMHANKAR, G. HENRY et D. LAJEUNESSE, *Fracture*, Technology Press, M. I. T., Cambridge, mars 1959, p. 524.

(3) B. I. EDELSON et W. M. BALDWIN Jr, *Trans. Quarterly A. S. M.*, 55, n° 1, mars 1962, p. 230.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la détermination des coefficients de diffusion de l'oxygène dans le système zirconium-oxygène.* Note (*) de MM. **Jean Debuigne** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'interprétation des cinétiques d'oxydation du zirconium en phase α [(1), (2), (3)] doit tenir compte de la compétition entre deux phénomènes fondamentaux : d'une part, la diffusion vers le métal d'ions oxygène, à travers le film de zircone monoclinique, par mécanisme lacunaire, d'autre part, la diffusion de l'oxygène au sein du métal sous-jacent, par les interstices octaédriques du réseau α hexagonal. Dans la présente Note, nous donnons les résultats de la détermination expérimentale des coefficients de diffusion.

Le schéma adopté pour la résolution de ce problème est présenté sur la figure 1. Celle-ci montre la position initiale de la surface du métal avant oxydation. Au bout d'un certain temps d'oxydation une certaine épaisseur X_2 de métal est transformée en un film d'oxyde d'épaisseur X_1, supérieure à X_2, puisque le rapport de Pilling et Bedworth, pour le système Zr-ZrO_2 monoclinique est de 1,5. Nous supposons que les concentrations aux différents interfaces de phases, sont celles correspondant à l'équilibre et leurs valeurs sont déduites du diagramme d'équilibre du système Zr-O (4).

Nous avons exposé par ailleurs (3) la résolution mathématique de ce problème, dans le cas où l'on suppose les coefficients de diffusion indépendants de la concentration. Cette résolution aboutit à l'expression suivante, pour le coefficient de diffusion D_2 de l'oxygène dans le métal :

$$(1)\qquad D_2 = \exp\left(\frac{P^2 X_1^2}{2\,D_2 t}\right)\left[1 + \operatorname{erf}\frac{PX_1}{2\,(D_2 t)^{\frac{1}{2}}}\right]\frac{\pi}{[C_2(X_2)]^2}\,\frac{M_2^2}{4t},$$

où M_2 représente la masse d'oxygène (g/cm^2) ayant diffusé dans le métal au bout du temps t, X_1 l'épaisseur de la couche d'oxyde mesurée au microscope. C_2 (X_2) représente la solubilité maximale de l'oxygène dans le zirconium α, à la température considérée, et P l'inverse du rapport de Pilling et Bedworth.

La résolution graphique de l'équation (1) permet de calculer les valeurs du coefficient de diffusion D_2, aux diverses températures. Les valeurs expérimentales de M_2 et X_1 utilisées par ce calcul ont été données dans une Note précédente (2). Cependant, pour les températures inférieures à 650°C, pour lesquelles nous ne disposions pas de détermination personnelle, nous avons utilisé les résultats publiés par Gulbransen (5) concernant les gains de masse d'éprouvettes et les épaisseurs d'oxyde.

Les valeurs de D_2 ainsi obtenues sont présentées sur la figure 2. Les points expérimentaux s'alignent le long de deux droites, auxquelles peuvent être associées deux énergies d'activation différentes (en calories par mole). La diffusion s'effectue en volume aux hautes températures ($t > 700^\circ C$) :

$$D_2 = 224 \exp - \frac{59\,700}{RT},$$

alors qu'aux basses températures ($t < 700^\circ C$) il s'agirait d'une diffusion préférentielle aux joints de grains du métal [(6), (7)] :

$$D_2 = 4{,}57 \cdot 10^{-4} \exp - \frac{35\,000}{RT}.$$

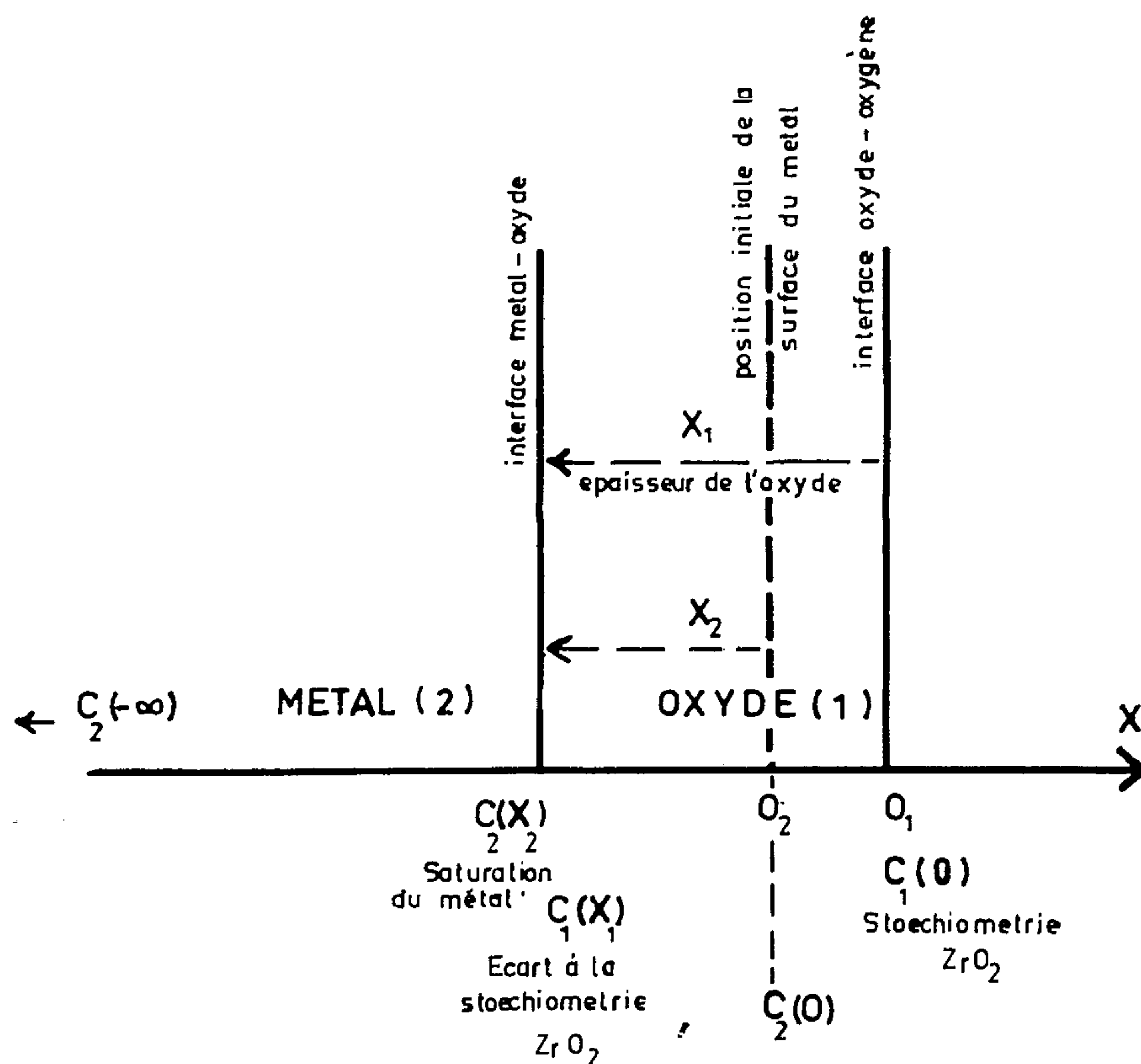


Fig. 1.

Le même traitement mathématique permet de déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène D_1 dans la zircone monoclinique, par l'intermédiaire de la relation suivante, où φ est le rapport des deux coefficients de diffusion dans l'oxyde et dans le métal ($\varphi = D_1/D_2$) :

$$(2) \qquad \frac{\exp - \eta^2 P^2}{1 - \operatorname{erf} P\eta} + B\eta\sqrt{\pi} = \frac{A\sqrt{\varphi}}{\operatorname{erf}\left(\frac{\eta}{\sqrt{\varphi}}\right)} \exp\left(-\frac{\eta^2}{\varphi}\right),$$

A et B sont des constantes ([11]) où ne figurent que les concentrations d'oxygène, à l'équilibre aux divers interfaces. η représente la quantité $\eta = |X_1|/2\sqrt{D_2 t}$.

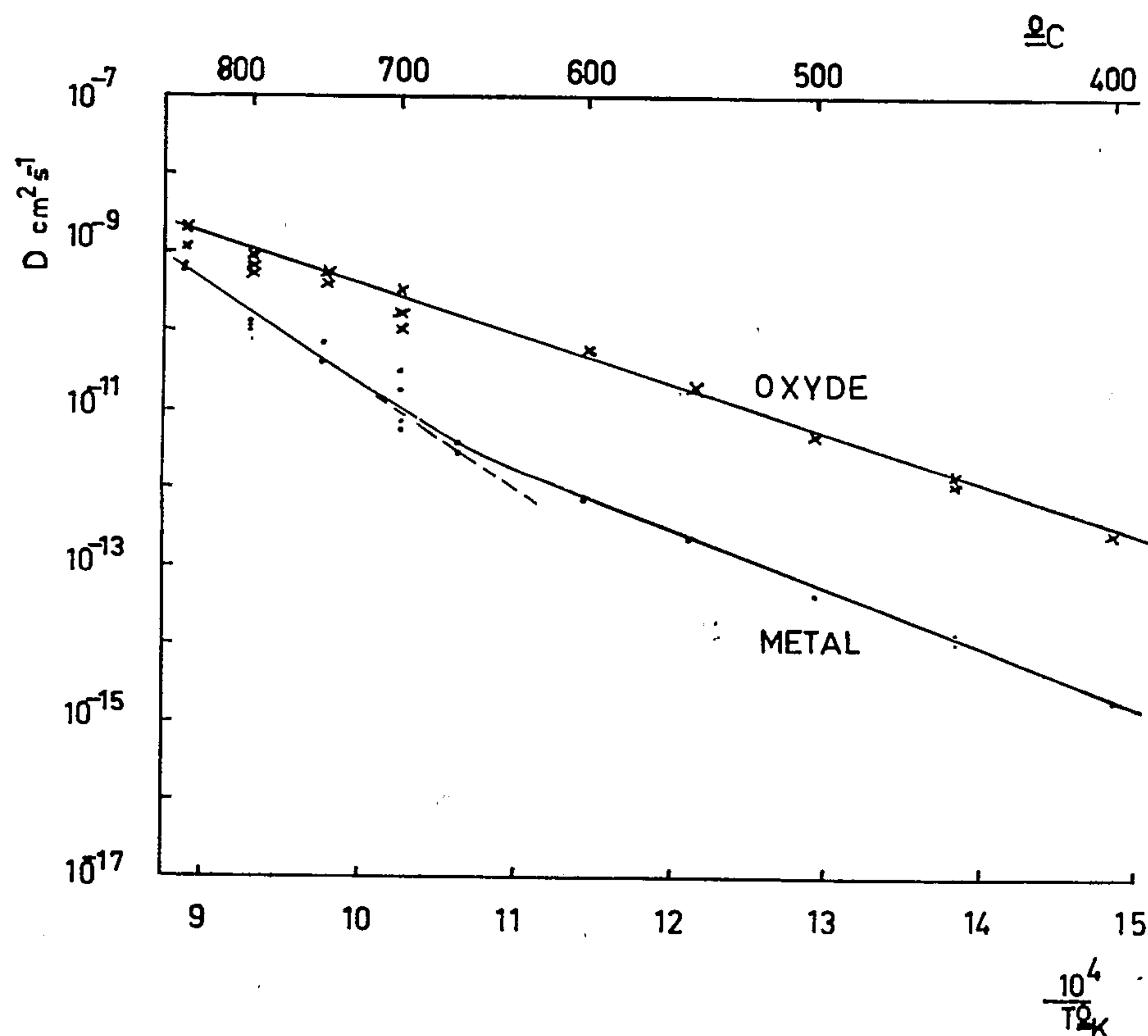


Fig. 2. — Coefficients de diffusion de l'oxygène dans le zirconium et dans la zircone.

La résolution graphique de l'équation (2) donne les valeurs du coefficient de diffusion D_1 dans l'oxyde, aux diverses températures (*fig.* 2). Les points expérimentaux s'alignent le long d'une droite correspondant à l'expression

$$D_1 = 1,05.10^{-3} \exp - \frac{29\,300}{RT}.$$

Nos résultats concernant la diffusion de l'oxygène dans le métal peuvent être comparés à ceux présentés dans les publications [([6]), ([8])]. Par contre, la diffusion de l'oxygène dans la zircone n'avait fait l'objet jusqu'à présent que d'études très fragmentaires [([9]), ([10])].

(*) Séance du 14 janvier 1963.

([1]) J. DEBUIGNE et P. LEHR, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3710.

([2]) J. DEBUIGNE et P. LEHR, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4168.

([3]) J. DEBUIGNE et P. LEHR, *Conf. Corrosion des Matériaux pour réacteurs*, A. I. E. A., Salzbourg, juin 1962, Mémoire C. N. 13/45.

([4]) R. P. DOMAGALA et D. S. MC PHERSON, *J. Metals*, 6, 1954, p. 238.
([5]) E. A. GULBRANSEN et K. F. ANDREW, *J. Metals*, 9, 1957, p. 394.
([6]) M. DAVIS, K. R. MONTGOMERY et J. STRANDRING, *J. Inst. Metals*, 89, 1961, p. 172.
([7]) G. SAINFORT, R. JACQUESSON et P. LAURENT, *Colloque sur la diffusion dans l'état solide*, North Holland Pub. Cy, juillet 1958.
([8]) J. P. PEMSLER, *J. Electrochem. Soc.*, 105, 1958, p. 315.
([9]) R. D. MISCH et F. H. GUNZEL, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1959, p. 15.
([10]) D. L. DOUGLAS, *Conf. Corrosion des matériaux pour réacteurs*, A. I. E. A., Salzburg, juin 1962, Mémoire C. N. 13/18.
([11]) $A = [C_1(O) - C_1(X_1)]/[C_2(X_2) - C_2(-\infty)]$, $B = [C_1(X_1) - PC_2(X_2)]/[C_2(X_2) - C_2(-\infty)]$.

(Laboratoires de Vitry du C. N. R. S.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du molybdène pentavalent : oxychloromolybdates (V) d'ammonium, de rubidium et de césium; stabilité à l'état solide et en solution.* Note (*) de MM. **Edgar Wendling**, **Raymond Rohmer** et **Raymond Weiss**, présentée par M. Georges Champetier.

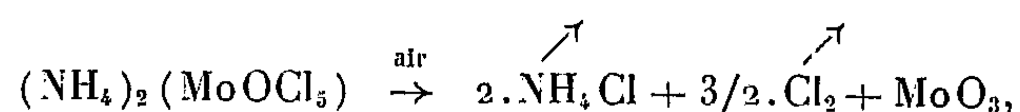
Les sels $M_2(MoOCl_5)$ ont été étudiés par voie sèche et en solution; ils sont entièrement hydrolysés dans l'eau. Par addition de base, on neutralise d'abord les trois acidités libérées par hydrolyse et ensuite les deux acidités de l'acide MoO_4H_2 qui se forme par oxydation quantitative au moyen de l'oxygène dissous, si l'on opère en milieu dilué. On n'a donc pas une dismutation comme on le pensait (1).

L'oxychlorure de molybdène pentavalent ne semble pas avoir été isolé, mais on connaît des combinaisons de cet oxychlorure avec les chlorures alcalins [(1), (2) (3)] c'est-à-dire des oxychloromolybdates (V) d'ammonium, de potassium, de rubidium et de césium. Nous avons obtenu les sels verts $M_2(MoOCl_5)$, $M = NH_4^+$, Rb^+, Cs^+, par réduction d'une suspension d'anhydride molybdique dans HCl fumant au moyen de l'acide iodhydrique, addition du chlorure alcalin et précipitation de cristaux par refroidissement lent.

Nous avons caractérisé ces sels par analyse chimique, par leur cliché Debye-Scherrer, leur spectre infrarouge dans le bromure de potassium et étudié leur décomposition par thermogravimétrie. Les RX confirment l'isomorphisme entrevu par Weinland (4), grâce à la syncristallisation, des sels $Rb_2(NbOCl_5)$, $Cs_2(NbOCl_5)$ et $Cs_2(CrOCl_5)$. L'oxychloromolybdate (V) de césium est isomorphe des précédents et cristallise dans le système cubique à faces centrées ($a = 10{,}28$ Å). Seul son cliché est exempt des raies parasites dues à l'hydrolyse. Si l'ion $MoOCl_5^{--}$ est octaédrique, comme $PtCl_6^{--}$, et puisque le sel de césium cristallise dans le système cubique, le chlore devrait être équivalent à l'oxygène malgré la différence de rayon. Une étude plus détaillée, actuellement en cours, de la structure permettra sans doute d'expliquer ce fait. Le sel de césium n'est pas isomorphe des sels $(NH_4)_2(MoOCl_5)$ et $Rb_2(MoOCl_5)$ qui cristalliseraient dans le système rhomboédrique (3).

Le spectre infrarouge du sel $(NH_4)_2(MoOCl_5)$ révèle une bande à 10,25 μ, $Rb_2(MoOCl_5)$ à 10,30 μ et $Cs_2(MoOCl_5)$ à 10,48 μ. Barraclough (5) qui a étudié le sel de potassium $K_2(MoOCl_5)$, n-H_2O observe également une bande à 10,35 μ qu'il attribue à la liaison Mo—O, proche d'une double liaison.

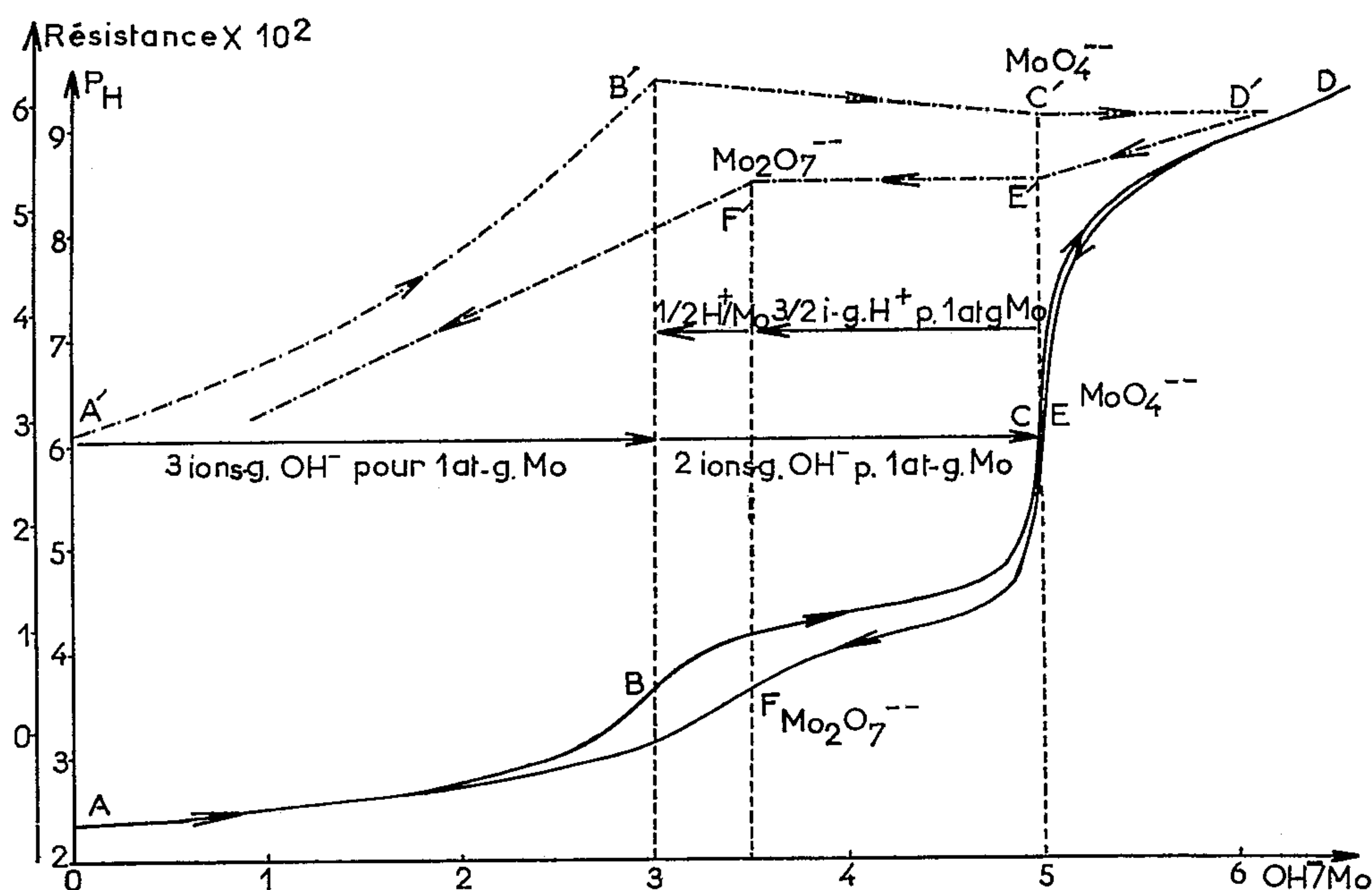
Les oxychloromolybdates (V) sont décomposés par chauffage à l'air (montée : 25° par heure) à partir de 300° pour le sel de rubidium, 250° pour celui de césium et 160° pour celui d'ammonium. On a dans ce cas :



$$(NH_4)_2(MoOCl_5) \xrightarrow{\text{air}} 2.NH_4Cl\nearrow + 3/2.Cl_2\nearrow + MoO_3,$$

ce dernier se sublimant à partir de 725°.

Klason [1] et Nordjensköld [2] ont essayé d'étudier la neutralisation des solutions d'oxychloromolybdates (V), sans tracer la courbe. Pour interpréter la précipitation de l'hydroxyde et sa redissolution partielle, ils émettent l'hypothèse d'une dismutation en acide molybdique et hydroxyde de molybdène (III) ou (IV). Nous sommes arrivés à résoudre ce problème en ne faisant pas seulement varier le pH, mais surtout la concentration du sel. En solution très diluée seulement ($C_{sel} < N/500$), on obtient la courbe parfaitement reproductible de la figure par addition

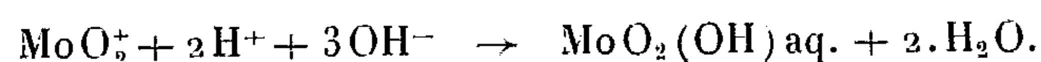


de base aux sels $M_2(MoOCl_5)$; ceux-ci sont entièrement hydrolysés dans l'eau comme le prouvent le pH et le dosage potentiométrique des $5\,Cl^-$ par $5\,Ag^+$. L'analyse spectrophotométrique confirme l'absence de l'ion $MoOCl_5^{--}$ en solution aqueuse, car en milieu très chlorhydrique on observe deux bandes à 445 et 715 mμ, qu'on ne retrouve pas en solution aqueuse et que nous attribuons, comme Souchay [8], à l'ion $MoOCl_5^{--}$ puisque nous précipitons les sels solides $M_2\,(MoOCl_5)$ à partir de ces solutions très chlorhydriques. L'hydrolyse donne



$$M_2(MoOCl_5) + H_2O \rightarrow MoO_2^+ + 2M^+ + 2H^+ + 5Cl^-.$$

L'ion MoO_2^+ a déjà été signalé [6], [8]. ABCD représente la courbe de variation du pH en fonction de OH^- ajouté et A′ B′ C′ D′ celle de la variation de la résistance R. De A en B ou de A′ en B′ intervient la réaction [8]



$$MoO_2^+ + 2H^+ + 3OH^- \rightarrow MoO_2(OH)\,aq. + 2.H_2O.$$

Cet hydroxyde, connu, formulé $MoO_2\,(OH).3\,H_2O$ [3] ou $MoO(OH)_3$ [1], [8], est un gel (thermogravimétrie) qu'il vaut mieux écrire $Mo_2O_5.n\text{-}H_2O$.

Entre B et C ou B′ et C′, l'addition de base provoque une oscillation temporaire du pH et, davantage encore, de la résistance. Le point C disparaît avec des solutions dégazées ou si l'on opère à 0°. L'analyse prouve qu'entre B et C, Mo(V) est entièrement oxydé en Mo(VI) lorsqu'il y a suffisamment d'oxygène dissous dans l'eau, c'est-à-dire lorsqu'on a des solutions très diluées. Les auteurs ont travaillé avant nous avec des solutions trop concentrées en molybdène, ce qui les conduisait à une oxydation incomplète. Avec des solutions trop concentrées, le point C n'est plus fixe et se trouve entre B et C. De B à C, on neutralise les deux acidités de l'acide molybdique H_2MoO_4, formé par oxydation de Mo_2O_5 n-H_2O, le passage classique par l'acide bimolybdique $H_2Mo_2O_7$ n'apparaissant qu'au dosage par retour (DEF ou D′ E′ F′).

L'étude spectrophotométrique confirme entièrement ce mécanisme; lorsqu'on étudie la densité optique en fonction de λ pour différents mélanges de sel et de base, on observe deux points isobestiques, l'un pour 265 mμ correspondant à MoO_2^+ et Mo_2O_5 aq, l'autre pour 237 mμ correspondant à Mo_2O_5 aq et MoO_4^{--}. Il y a une bande caractéristique de MoO_2^+ à 295 mμ, qui diminue après addition de $3.OH^-$ et disparaît pour $5.OH^-$. A ce moment on a le spectre de MoO_4^{--} caractérisé par une tête de bande à 280 mμ ([7]). La tête de bande caractéristique de $Mo_2O_7^{--}$ apparaît au dosage retour pour $\lambda = 350$ mμ, conformément aux indications de Mme Frey ([7]).

En résumé, nous avons pu rendre compte du mécanisme de l'hydrolyse et de la neutralisation des sels $M_2(MoOCl_5)$.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) KLASON, *Ber.*, 34, 1901, p. 149.
(2) NORDJENSKÖLD, *Ber.*, 34, 1901, p. 1572.
(3) WARDLAW et WEBB, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2145.
(4) WEINLAND et FIEDERER, *Ber.*, 39, 1906, p. 4042.
(5) BARRACLOUGH, LEWIS et NYHOLM, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3552.
(6) BUBKO et GET'MAN, *Zhur. Neorg. Khim.*, 4, 1959, p. 585.
(7) Mme FREY, *Ann. Chim.*, (11), 18, 1943, p. 5.
(8) SIMON et SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1402.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences, 2, rue Goethe, Strasbourg.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'influence de la structure des donneurs d'hydrogène cyclohexéniques, dans les réactions de dismutation et de transfert.* Note (*) de MM. **Pierre Scribe** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs étudient l'influence de l'encombrement stérique provoqué par les radicaux : méthyl, éthyl, isopropyl, butyl, cyclohexyl et phényl en position 1 sur le noyau cyclohexénique, utilisé comme donneur d'hydrogène dans les réactions de dismutation et de transfert.

En présence d'un catalyseur métallique, tel que le palladium, le cyclohexène ([1]) et ses homologues substitués sont capables, d'une part, de se dismuter en carbures benzéniques et cyclohexaniques, et d'autre part, utilisés comme donneurs d'hydrogène, dans la réaction de transfert, de provoquer la réduction de certains accepteurs d'hydrogène comme les composés éthyléniques et les dérivés nitrés.

Il nous a paru intéressant d'examiner si la structure des donneurs d'hydrogène avait une influence sur les vitesses de dismutation et d'hydrogénation.

Dans la première partie de ce travail, nous avons comparé les vitesses d'hydrogénation par transfert en utilisant comme accepteurs d'hydrogène, l'acide maléïque et l'acide cinnamique réduits respectivement en acide succinique et en acide hydrocinnamique, et comme donneurs d'hydrogène : le cyclohexène, le méthyl-1 cyclohexène-1, l'éthyl-1 cyclohexène-1, l'isopropyl-1 cyclohexène-1, le butyl-1 cyclohexène-1, le cyclohexyl-1 cyclohexène-1, et le phényl-1 cyclohexène-1.

Nous avons adopté le mode opératoire suivant : Dans un ballon, muni d'un réfrigérant, on introduit 0,02 mole de donneur, 0,01 mole d'accepteur dissout dans 25 ml de tétrahydrofurane anhydre. On additionne, 50 mmg de palladium à 5 % déposé sur charbon. L'ensemble est chauffé à la température d'ébullition du mélange. L'acide maléïque non réduit est dosé par manganimétrie. L'acide cinnamique non hydrogéné est séparé de l'acide hydrocinnamique formé, par une combinaison bisulfitique sur sa double liaison ([2]). Les résultats, obtenus dans des conditions de température, de dilution et de pression rigoureusement identiques, sont les suivants :

Tableau I.

	Rdt (%) en accepteur hydrogéné.		
	Acide succinique	Acide hydrocinnamique	
Donneur.	48 h.	72 h.	192 h.
Cyclohexène	96,3	100	–
Méthyl-1 cyclohexène-1	75	50	100
Éthyl-1 cyclohexène-1	34	15	33
Isopropyl-1 cyclohexène-1	28	4	10
Butyl-1 cyclohexène-1	24,5	2,5	7,5
Cyclohexyl-1 cyclohexène-1	10	Traces	1
Phényl-1 cyclohexène-1	50	34,5	95

L'examen du tableau ci-dessus montre que les vitesses d'hydrogénation décroissent lorsque la molécule du donneur devient plus encombrée par des radicaux en position 1 sur le noyau. Le classement est toujours resté identique dans toutes nos expériences.

Dans une deuxième partie, nous avons comparé les vitesses de dismutation du cyclohexène, de l'éthyl-1 cyclohexène-1, du phényl-1 cyclohexène-1 et du cyclohexyl-1 cyclohexène-1, en opérant de la manière suivante : On introduit successivement, dans un ballon, muni d'un réfrigérant, 0,04 mole de carbure dans 25 ml de tétrahydrofurane anhydre et 100 mg de palladium à 5 % déposé sur charbon. Le mélange est chauffé à température d'ébullition. On dose, à intervalles de temps déterminés, le cyclène restant en solution par bromométrie, les carbures benzéniques et cyclohexaniques formés par chromatographie en phase gazeuse. Nous avons obtenu les résultats suivants, en nous limitant à la détermination de la quantité du cyclène non dismuté.

TABLEAU II.

Donneur.	Rdt (%) en cyclène déshydrogéné. 1 h.	3 h.	6 h.	12 h.	24 h.	48 h.
Cyclohexène	29	61	79	98	–	–
Éthyl-1 cyclohexène-1	3	10	19	30	54	94
Phényl-1 cyclohexène-1	10	25	47	78	99	–
Cyclohexyl-1 cyclohexène-1	Ne se dismute pas					

Ce dernier tableau révèle, comme dans la réduction par transfert d'hydrogène, une variation des vitesses de dismutation en fonction de l'encombrement provoqué par le radical en position 1 sur le noyau.

De cette première étude, il semble que les réactions de dismutation et de transfert soient très nettement influencées par la structure du donneur d'hydrogène et paraissent beaucoup plus sensibles à l'empêchement stérique que les réactions d'hydrogénation catalytique ([3]).

(*) Séance du 21 janvier 1963.

([1]) BRAUDE et R. P. LINSTEAD, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3544.
([2]) BOUGAULT, *J. Pharm. Chim.*, 7, 1913, p. 479.
([3]) VAVON et HUSSON, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 989.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de préparation de dérivés du méthyl-2 phényl-3 benzofuranne.* Note (*) de MM. **Ernest Cerutti** et **Bernard Laude**, présentée par M. Marcel Delépine.

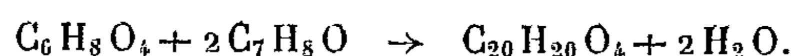
On peut préparer certains dérivés substitués du méthyl-2 phényl-3 benzofuranne à partir des produits de condensation du butanedioncoate d'éthyle avec 2 mol d'un phénol parasubstitué. Ces produits de condensation sont saponifiés puis soumis à l'action d'un mélange bouillant d'acides acétique et chlorhydrique concentrés. Les méthyl-2 phényl-3 benzofurannes substitués ainsi formés portent toujours un hydroxyle en 2'.

Le butanedioneoate d'éthyle, souvent appelé α, β-dioxobutyrate d'éthyle $CH_3—CO—CO—CO_2C_2H_5$, se prépare assez commodément à partir de l'acétylacétate d'éthyle par la méthode de Denis ([1]). Il réagit avec un excès de paracrésol au sein d'une solution de chlorure de zinc anhydre dans l'acide acétique à 60°, en donnant un produit incolore, F 121°,5 après purification dans l'alcool (Rdt 70 %). L'analyse permet d'attribuer à ce composé la formule brute $C_{20}H_{20}O_4$.

Analyse : calculé %, C 74,05; H 6,21; trouvé %, C 74,06; H 6,22.

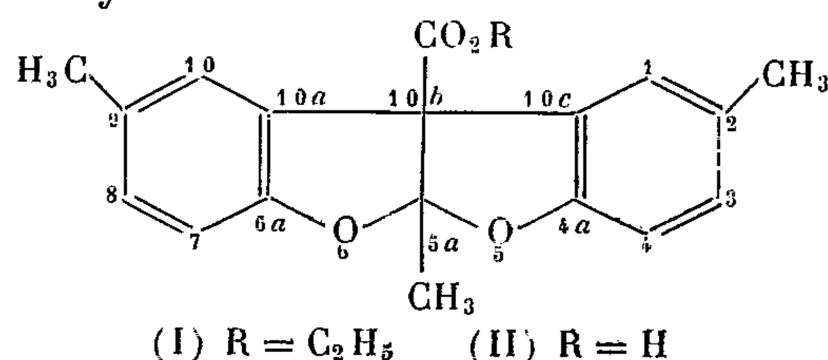
Poids moléculaire : calculé, 324,36; trouvé par ébullioscopie (benzène), 335.

Il se forme donc par réaction de 2 mol de paracrésol avec 1 mol de dioxobutyrate d'éthyle et départ de 2 mol d'eau :



$$C_6H_8O_4 + 2\,C_7H_8O \rightarrow C_{20}H_{20}O_4 + 2\,H_2O.$$

Le présent travail a permis de faire un choix parmi les diverses structures possibles répondant à la formule brute $C_{20}H_{20}O_4$. La substance F 121°,5 aurait, selon nous, la formule développée (I) et se nommerait donc triméthyl-2.5 *a*.9 dihydro-5 *a*.10 *b* benzofuro-(2.3-*b*) benzofuranne carboxylate -10 *b* d'éthyle.



(I) $R = C_2H_5$ (II) $R = H$

Intermédiairement on peut penser qu'il se forme, avec départ de 1 mol d'eau, le bis(hydroxy-2' méthyl-5' phényl)-2.2 oxo-3 butyrate d'éthyle. Ce composé subirait ensuite une acétalisation interne avec élimination d'une seconde molécule d'eau par réaction successive des deux hydroxyles phénoliques avec le carbonyle-3.

La potasse alcoolique saponifie aisément le produit (I) et permet ainsi d'obtenir, avec un rendement sensiblement quantitatif, l'acide correspondant (II), F 267°, avec décomposition.

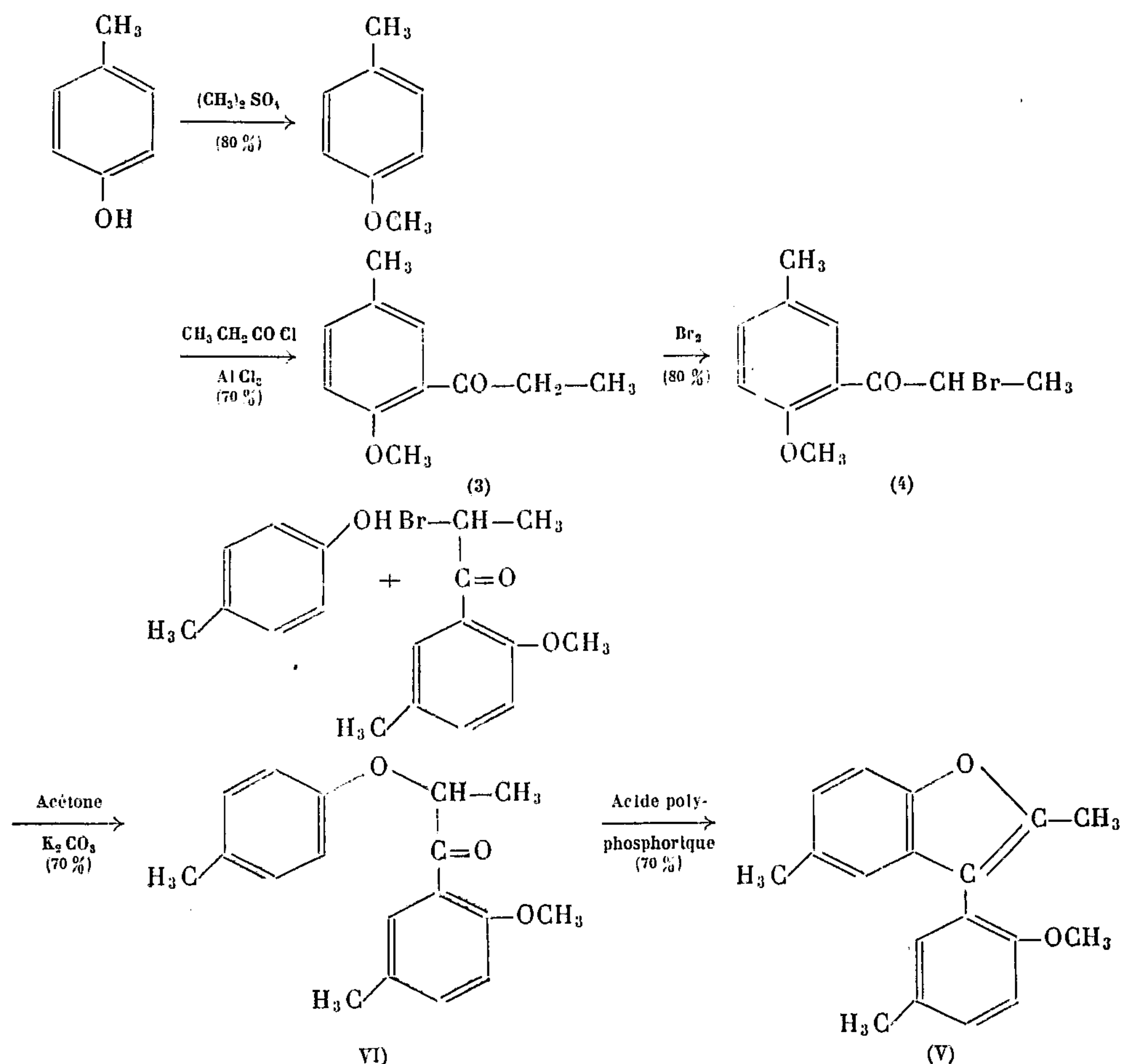
Analyse : $C_{18}H_{16}O_4$; P. M. 296,3; calculé %, C 72,97; H 5,40; trouvé %, C 72,94; H 5,30.

Cet acide, traité par le sulfate d'éthyle en milieu alcalin, redonne le composé (I) ce qui indique bien que la saponification n'a en rien affecté le squelette de la molécule. Si on le soumet par contre à l'action d'un mélange bouillant d'acides acétique (5 parties) et chlorhydrique (1 partie) concentrés il se décarboxyle en donnant avec un très bon rendement, une substance (III), F 92°, après recristallisation dans le cyclohexane.

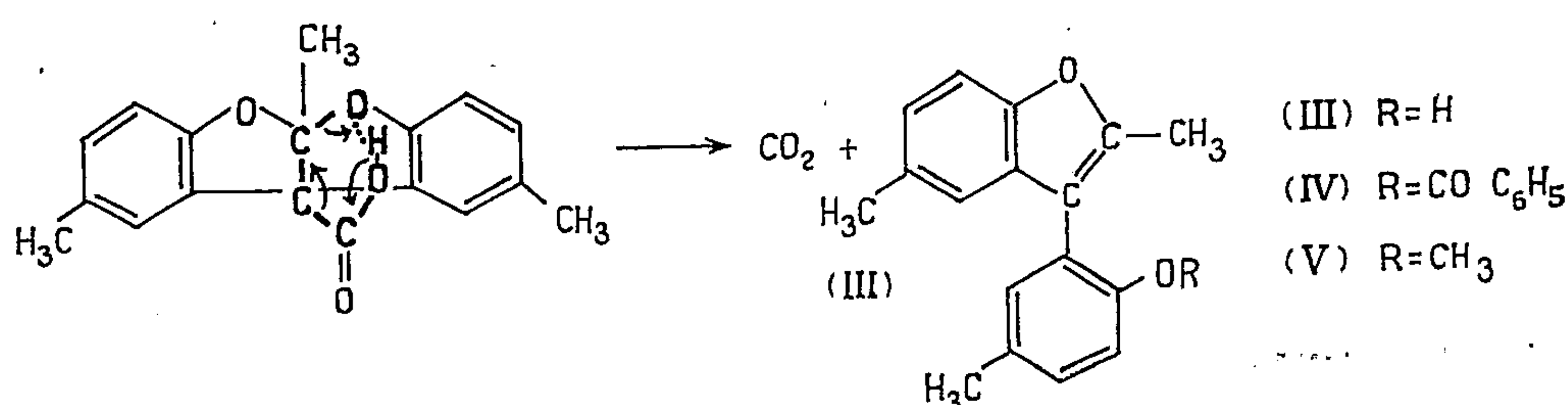
Analyse : $C_{17}H_{16}O_2$; P. M. 252,3; calculé %, C 80,95; H 6,35; trouvé %, C 80,67; H 6,24.

Cette réaction pouvant également s'effectuer, avec un rendement assez médiocre il est vrai, par simple chauffage de l'acide (II) au-dessus de son point de fusion, nous proposons de l'expliquer à l'aide d'un mécanisme mettant en jeu un tranfert électronique concerté circulaire, à six centres, suivant le schéma ci-dessous (Fig. 1) lequel suppose évidemment une structure cis pour le composé (II).

La fonction hydroxyle phénolique peut être mise en évidence soit par benzolyation (IV, F 139°) soit par méthylation (V, F 69°).



Le composé (III) serait donc le diméthyl-2.5 (hydroxy-2′ méthyl-5′ phényl)-3 benzofuranne. Il possède en particulier la propriété caractéristique du phényl-3 benzofuranne et de ses dérivés, de se dissoudre en rouge intense dans l'acide sulfurique concentré. Pous établir sa formule sans ambiguïté, nous l'avons préparé par une autre méthode, selon Davies et Middleton ([4]). La suite des opérations peut être schématisée de la façon suivante (Fig. 2) (on a indiqué entre parenthèses le rendement des différentes réactions)



Le composé (VI) ou α-paratolyloxy méthoxy-2 méthyl-5 propiophénone, F 73°, n'a encore jamais été signalé dans la littérature.

Analyse : $C_{18}H_{20}O_3$; P. M. 284,34; calculé %, C 76,02; H 7,12; trouvé %, C 76,34; H 7,24.

Quant au diméthyl-2.5 (méthoxy-2′ méthyl-5′ phényl)-3 benzofuranne, F 69°, ainsi obtenu (V), il est bien identique au produit que nous avons préparé par méthylation de (III).

Analyse : $C_{18}H_{18}O_2$; P. M. 266,32; calculé %, C 81,17; H 6,81; trouvé %, C 81,25; H 6,73.

On peut d'ailleurs déméthyler (V) par le chlorhydrate de pyridine, selon Prey ([5]), ce qui donne bien le composé (III) attendu, F 92°, et cela avec un rendement supérieur à 80 %.

Phénol mis en œuvre.	Produit de condensation (type I).	Acide (type II).	Benzofuranne (type III).	Dérivé O-benzoylé de (III) (type IV).
Paracrésol	Tablettes F 121°,5 Rdt 70 %	Aiguilles prism. F 267° avec décomposition	Aiguilles F 92°	Tablettes F 139°
Diméthyl-2.4 phénol	Fines aiguilles F 165° Rdt 65 %	Poudre cristal. F 279° avec décomposition	Prismes F 100°	Feuillets F 138°
Diméthyl-3.4 phénol	Bâtonnets prism. F 176° Rdt 90 %	Fines aiguilles F 242° avec décomposition	Tablettes F 137°	Tablettes F 154°
Paraméthoxyphénol	Fines aiguilles F 141° Rdt 40 %	Fines aiguilles F 212° avec décomposition	Prismes jaunâtres F 131°	Tablettes F 160°

N. B. — Les points de fusion ont été pris par projection sur bloc Maquenne.

Notre méthode a, sur celle de Davies et Middleton, l'avantage de pouvoir être mise en œuvre très rapidement à partir du moment où l'on dispose d'α, β-dioxobutyrate d'éthyle. Nous l'avons appliquée jusqu'à présent à trois phénols parasubstitués autres que le paracrésol. Dans le tableau ci-avant sont rassemblées les propriétés physiques des substances déjà préparées et analysées.

Enfin, d'après les premiers résultat déjà obtenus, il semble que certains phénols non substitués en para, tels que les diméthyl-2.3 et -3.5 phénols en particulier, conduisent également à des dérivés du méthyl-2 phényl-3 benzofuranne.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) W. Denis, *Amer. Chem. J.*, 38, 1907, p. 561.
(2) W. Davies et S. Middleton, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 822.
(3) A. Klages, *Ber.*, 37, 1904, p. 3994.
(4) A. E. Ardis, R. Baltzly et W. Schoen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 591.
(5) V. Prey, *Ber.*, 75 B, 1942, p. 350 et 445.

(Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Besançon).

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge absolu des séries métamorphiques de l'Ahaggar occidental dans la région de Silet-Tibehaouine (Sahara central).* Note (*) de MM. **Peter Eberhardt**, **Giorgo Ferrara**, **Louis Glangeaud**, **Michel Gravelle** et **Ezio Tongiorgi**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le complexe métamorphique antécambrien du Hoggar comporte essentiellement deux termes superposés, le Suggarien (plus ancien) et le Pharusien (plus récent), séparés par une discordance [C. Kilian ([1]); M. Lelubre ([2])]. Les échantillons étudiés ici ont été prélevés dans la partie médiane du « fossé pharusien de l'Ahaggar occidental » [M. Lelubre ([2])] et sur ses bordures. On sait [([3]), ([4])] qu'à cette latitude ce fossé est encadré, à l'Est, par le Suggarien banal; à l'Ouest, par le Suggarien « à faciès d'In-Ouzzal ».

Nous apportons ici, pour la région définie ci-dessus, une contribution au programme général d'étude géochronologique du socle métamorphique du Hoggar entrepris sous l'égide du Bureau de Recherches Géologiques et Minières.

1. *Méthodes d'étude des échantillons* ([5]). — Les biotites ont été séparées et purifiées au Laboratoire de Géologie nucléaire de Pise, de façon à obtenir des échantillons présentant la moindre teneur possible en Sr commun. La fraction de 100 à 140 « mesh » a fourni le matériel destiné aux mesures de Rb/Sr, et celle de 40 à 70 « mesh » a servi aux mesures de K/Ar. Les biotites traitées contenaient moins de 1 % de chlorites.

Les mesures de Rb/Sr et de Ar ont été conduites suivant la technique de la dilution isotopique au moyen d'un spectromètre de masse « Atlas CH 4 » et d'un spectromètre spécial, pour gaz noble, en verre. La teneur en potassium a été déterminée avec un photomètre de marque « Perkin-Elmer » équipé d'un standard interne au lithium.

Les constantes suivantes ont été utilisées dans les calculs :

$^{87}Rb : = 1,47.10^{-11}\,a^{-1}$; $^{40}K : \lambda = 5,30.10^{-10}\,a^{-1}$ et $\lambda_\beta = 0,585.10^{-10}\,a^{-1}$.

Les limites d'erreurs indiquées pour les âges ne tiennent pas compte du degré d'incertitude de ces constantes.

2. *Suggarien à faciès d'In-Ouzzal.* — Ce complexe charnockitique a été mis en évidence au Tanezrouft oriental et dans l'Adrar des Iforas par M. Lelubre ([6]). Dans la zone envisagée ici, ces formations sont séparées des séries pharusiennes par une bande de reg alluvial masquant un contact très probablement tectonique ([4]). Les mesures effectuées sur un échantillon

de pegmatite à biotite (3°12′E; 23°00′N) ont donné les résultats suivants :

Rb tot. (10^{-6}).	Sr com. (10^{-6}).	^{87}Sr rad. (10^{-6}).	$\frac{^{40}Ar \text{ rad.}}{^{40}Ar \text{ tot.}}$	Age (MA).
948 ± 13	52,4 ± 0,7	6,93 ± 0,24	0,65	1 730 ± 70

K (mg/gr).	^{40}Ar tot. (10^{-5} cm³ T.P.N./g).	$\frac{^{87}Sr \text{ rad.}}{^{87}Sr \text{ tot.}}$	Age (MA).
68,0 ± 1,0	83,1 ± 2,0	0,995	1 820 ± 50

3. *Séries à faciès pharusien.* — L'échantillon étudié a été prélevé sur un des îlots granitiques (3°45′E; 22°10′N) concordants qui frangent la bordure du granite de l'Imezzarène, dans la partie de ce massif où les conditions de gisement et la structure sont celles d'un granite migmatique [J. Boissonnas et M. Gravelle ([7])].

Rb tot. (10^{-6}).	Sr com. (10^{-6}).	^{87}Sr rad. (10^{-6}).	$\frac{^{87}Sr \text{ rad.}}{^{87}Sr \text{ tot.}}$	Age (MA).
447 ± 7	4,85 ± 0,07	1,002 ± 0,030	0,75	535 ± 20

K (mg/gr).	^{40}Ar tot. (10^{-5} cm³ T.P.N./g).	$\frac{^{40}Ar \text{ rad.}}{^{40}Ar \text{ tot.}}$	Age (MA).
66,5 ± 1,0	20,25 ± 0,50	0,983	640 ± 20

Ces valeurs sont très voisines de celles déjà calculées par le laboratoire du Précambrien de Leningrad (méthode K/Ar) pour un granite migmatique (609 MA) et un gneiss (649 MA) du quart sud-est de la feuille Silet [M. Gravelle ([8])].

4. *Suggarien banal.* — Les premiers résultats obtenus concernent un granite porphyroïde très orienté de la région d'In-Abeless (4°58′ E; 22°16′N).

Rb tot (10^{-6}).	Sr com. (10^{-6}).	^{87}Sr rad. (10^{-6}).	$\frac{^{87}Sr \text{ rad.}}{^{87}Sr \text{ tot.}}$	Age (MA).
1 565 ± 20	7,91 ± 0,10	3,326 ± 0,066	0,86	508 ± 18

K (mg/gr).	^{40}Ar tot. (10^{-5} cm³ T.P.N./g).	$\frac{^{40}Ar \text{ rad.}}{^{40}Ar \text{ tot.}}$	Age (MA).
69,0 ± 1,0	19,80 ± 0,50	0,983	610 ± 20

L'appartenance au Suggarien des petits massifs concordants de granite orienté du secteur d'In-Abeless n'est pas certaine. Il pourrait s'agir là de granites plus jeunes mis en place en milieu suggarien. Cette éventualité paraît toutefois improbable pour des raisons qui seront discutées dans une publication plus détaillée. En outre, ces granites situés sur la marge occidentale du « horst suggarien de l'Ahaggar central » [M. Lelubre ([2])] peuvent avoir été soumis à une rétromorphose d'âge pharusien.

Nos premiers résultats concernant le Suggarien banal restent ainsi largement entachés d'hypothèse. Ils sont néanmoins en correspondance approximative avec les âges (420 à 620 MA) obtenus au Laboratoire de Géologie de Clermont-Ferrand pour des micas de roches suggariennes ([9]).

5. *Conclusions.* — *a.* Pour chacun de nos échantillons la méthode K/Ar indique un âge plus élevé que la méthode Rb/Sr. On peut donc envisager — sur la base des conclusions proposées par L. E. Long et J. L. Kulp ([10]) — la possibilité d'un remplacement partiel de Sr radiogénique par du Sr commun, à la faveur de circulations d'eaux.

b. L'âge de 600 MA (au moins) apparaît fréquemment dans les mesures portant sur des formations métamorphiques diverses. Nous obtenons pour le Suggarien banal, comme pour le Pharusien, des valeurs de cet ordre; ce dernier, « géologiquement » plus récent, étant crédité d'un âge absolu (640 ± 20) plus élevé que le Suggarien (610 ± 20) sur lequel il repose en discordance [([1]), ([2])]. Dans ces conditions, l'âge mesuré ne peut être retenu comme significatif pour aucune de ces deux formations. Il doit être plus probablement rapporté à une phase de métamorphisme ou de « rajeunissement » ([11]) suffisante pour avoir influencé les deux rapports Rb/Sr et K/Ar.

c. Les 1820 ± 50 MA calculés pour le Suggarien « à faciès d'In-Ouzzal » représentent une valeur minimale pour l'âge de ce complexe; lequel pourrait avoir subi, lui aussi, les effets du même « rajeunissement ».

(*) Séance du 21 janvier 1963.

([1]) *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1932, p. 87.

([2]) *Thèse* (*Bull. Serv. Carte géol. de l'Algérie*, 2e série, 22, Alger, 1952).

([3]) M. Gravelle, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3723.

([4]) M. Gravelle, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 188.

([5]) Ce travail a été exécuté dans le cadre du contrat Euratom-ULB-CNEN 013-61-7 AGEC et partiellement réalisé grâce au Fond National Suisse de la Recherche scientifique, KAW-A-214.

([6]) *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 443.

([7]) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1961, p. 152-155.

([8]) *XXIe Congrès Géol. Intern.*, Intern. Paleontological Union, 22 août 1960.

([9]) M. Bonhomme, *Ann. Fac. Sc. Université de Clermont*, no 38, 1962.

([10]) *Geol. Societ. of America Bull.*, 73, 1962, p. 969-996.

([11]) Suivant une expression suggérée par M. Roques.

(*Physikalisches Institut der Universität, Bern,*
Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa
et *Laboratoire de Géologie dynamique de la Sorbonne, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la granitisation et la migration des substances métalliques.* Note (*) de M. **Jean-Marie Panetier**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Appuyée sur l'analyse structurale de quelques régions marocaines, une hypothèse est formulée qui attribue au phénomène de la granitisation un rôle fondamental dans l'évolution tectonique de l'écorce terrestre. D'autre part, certains métaux, déposés lors de la sédimentation dans les roches, migreraient par voie aquifère vers des pièges chimiques ou structuraux; cette hypothèse est appuyée sur l'étude de quatre gisements PbS ZnS et d'un gisement CuS, présentés dans leur contexte hydrogéologique et géochimique régional. Des sondages pourront permettre d'*apprécier rapidement* le degré de validité de ces deux hypothèses qui, si elles étaient vérifiées, permettraient d'orienter fructueusement les futures recherches de concentrations métalliques.

Toutes les observations de terrain ont été faites au cours des études que me confia le Bureau de Recherches et Participations Minières de 1959 à 1962. Je présente en outre certains résultats de prospections ou d'études géochimiques faites en collaboration avec des collègues de cet Organisme. Mes récents travaux hydrogéologiques en France ont permis un réexamen fructueux des études antérieures.

Dans l'Anti-Atlas [(1), (2)], plusieurs bombements précambriens, constitués de schistes, de migmatites et de granite, ont été dégagés par l'érosion de leur couverture cambrienne. Celle-ci ne montre pas de variations rapides constantes de faciès à l'approche des bombements, et sa structure évoque des déformations simples, sous l'effet de gonflements locaux du socle.

Dans le Beni Bousera (3) on observe un métamorphisme de contact dans les schistes qui sont en contact avec un massif de péridotite. L'évolution d'un schiste en gneiss paraît donc pouvoir être provoquée aussi bien par le contact avec une roche basique que par le contact avec une roche acide. On aurait une sorte d'action catalytique qui déclencherait une évolution minéralogique sans échange de quantités importantes de matériaux chimiques entre les deux roches mises en contact.

Dans le Tazzeka (4), un bombement ellipsoïdal accusé contient des schistes, des roches éruptives (dacites et andésites) accompagnées de tufs, et un peu de granite. Comme dans l'Anti-Atlas, le gonflement de ce socle paraît postérieur à la couverture qui le recouvre; on notera que l'augmentation de volume a porté le capuchon à une altitude telle que, grâce à l'existence d'argiles plastiques à sa base, il a glissé par morceaux sous l'effet de la pesanteur; sur le versant sud-est, Ph.Morin m'a fait en effet observer un charriage indiscutable. Une étude complémentaire devrait permettre de dater approximativement ce phénomène.

Ainsi donc, on peut se demander si la granitisation n'est pas une réorganisation *in situ* de schistes avec augmentation de volume. Si des sondages implantés dans les zones synclinales de l'Anti-Atlas montraient l'absence statistique de granite, on pourrait admettre que notre hypothèse est probablement exacte.

Nous ignorons la nature du catalyseur qui serait responsable du déclenchement de la granitisation. On notera la rareté apparente à la fois du granite et de l'uranium au Maroc; en France, au contraire, ce métal et cette roche sont abondants. Cette proportionnalité probable et l'observation faite aux Beni-Bousera sont des éléments qui devraient guider.

Sous toute réserve, nous émettons l'idée que, notamment lors des fracturations (origine sismique) de l'écorce, des eaux uranifères d'origine superficielle puissent cheminer vers le bas et catalyser des réorganisations minéralogiques. Lorsqu'une augmentation de volume produit, au niveau d'un socle, une protubérance ellipsoïdale, la couverture qui le recouvre épouse assez fidèlement la déformation. Si deux anticlinaux de socle sont suffisamment rapprochés et ont des flèches notables, la géométrie impose à la couverture située dans le synclinal médian, un point théorique de rebroussement au-dessus duquel elle doit se plisser. C'est ainsi que dans l'Anti-Atlas, entre le Kerdous et l'Adrar Zougar, le Dévonien est affecté de plis symétriques très aigus ([5]). L'acquisition de cette structure est facilitée par l'existence de niveaux plastiques; les décollements ont lieu à différents niveaux stratigraphiques et s'accentuent vers le haut de la série. D'autre part, les grandes failles du socle s'amortissent progressivement vers le haut de la série où elles apparaissent comme de sflexures (J. Bani).

La tectonique des socles qui auraient subi déjà des mouvements tectoniques importants serait donc peu complexe. Elle consisterait en failles et en augmentations locales de volume principalement.

A la périphérie de plusieurs bombements qui affleurent au niveau du précambrien dans l'Anti-Atlas, W. Chazan ([6]) a découvert un niveau de dolomies à cherts contenant des mouches de galène, et parfois de blende et cuivre gris. Compte tenu du style tectonique déjà décrit et de l'existence d'écrans imperméables sous ce niveau et au-dessus, on doit admettre qu'il s'agit de minéralisations syngénétiques éventuellement légèrement remaniées au sein de la couche. Dans l'épaisse série dolomitique, c'est le seul niveau qui semble minéralisé. Le dépôt de silice sédimentaire avec la dolomie impliquerait donc des conditions de sédimentation telles que des sulfures métalliques puissent se déposer.

Dans le Tazzeka ([4]), on observe des amas calaminaires dans des dolomies à cavités karstiques ou des mouches de blende et galène disséminées dans les dolomies ou bien les mêmes sulfures localisés aux épontes de failles injectées d'argile. De la pyrite peut se développer également au contact des dolomies et des argiles injectées ou non. Enfin, sous cette couverture secondaire, des filons de roche éruptive ou de quartz contiennent de la galène, de la blende ou de la chalcopyrite.

Dans le Moyen-Ouerrha, le B.R.P.M. ([7]) a mis en évidence deux imprégnations locales de schalenblende et galène, à forte teneur, dans le conglomérat transgressif miocène. Celui-ci repose sur un substratum principalement charrié à tectonique tangentielle. Dans le même horizon, A. Benamer a rencontré quelques indices quasi ponctuels de galène liée à des traces charbonneuses. Le substratum contient quelques indices, assez nombreux au contact du conglomérat ou dans des roches perméables; dans un anticlinal probablement autochtone (d'après G. Suter), des fractures verticales sont injectées d'argile gypseuse renfermant des rognons de blende, galène et pyrite ([9]). Des cartes géochimiques ont montré ([10]) qu'il n'existait pas de vastes imprégnations à basse teneur; le clarke est bas. Compte tenu de la structure et de l'imperméabilité du substratum, de l'imperméabilité du toit marneux, et de la faible probabilité de grandes migrations latérales

en raison des variations de faciès, on doit admettre que les minéralisations se sont déposées pendant la sédimentation de certaines roches, situées dans le volume complexe occupé par la nappe aquifère. Elles auraient pu ensuite migrer sous attraction vers des pièges chimiques (inclusions charbonneuses, contacts d'argiles et de marnocalcaires, etc.).

Dans le Sud-Marocain, la barre supérieure des grès ordoviciens contient des filons subverticaux de quartz et galène. Compte tenu de la structure déjà décrite, les minéralisations contenues dans une couche perméable intercalée entre d'épais niveaux imperméables préexistaient donc dans la couche ou ont migré latéralement à partir d'autres roches, jusqu'à des fractures ouvertes sans rejet par les tensions du plissement.

Dans les silts et pélites d'Argana, l'existence (11) d'amas semi-ellipsoïdaux à chalcopyrite limités par des failles syntectoniques (d'après G. Pouit) paraît impliquer pour le cuivre, la même possibilité de migration que pour le plomb et le zinc.

Ainsi donc, un faisceau convergent de faits d'observation semble prouver que quatre éléments chimiques peuvent aisément migrer dans les nappes aquifères. Un métalloïde, le soufre, posséderait cette faculté. Des éprouvettes d'eaux profondes devront être prélevées *in situ* avec leur pression de gisement pour être analysées. Cette opération sera effectuée aisément dans le creux du synclinal miocène du Moyen-Ouerrha. Des analyses spectrographiques d'eau seront faites. Si elles ne sont pas concluantes, il conviendra de faire des prélèvements dans une autre nappe soumise à des pressions plus importantes, ou dans un fond marin.

Les idées que j'ai reçues des professeurs Bernard, Millot, Vincienne, Avias et Pelissonnier principalement, ont permis, appliquées au Bled très parlant du Maroc, l'élaboration progressive de ces hypothèses.

L'établissement des cartes géochimiques à la maille de 300 m, faites par le Bureau de Recherches et de Participations Minières a dévoilé des faits nouveaux très importants. Sans l'héritage des observations de terrains, faites par de nombreux géologues au Maroc et actuellement concentrées dans les cartes publiées par G. Choubert, ces théories n'auraient pas pu être exprimées rapidement.

Si nos hypothèses sont jugées suffisamment fondées, il est indispensable d'interdire, pendant la période de vérification, toute délivrance de permis de recherches. Le cycle de nombreux éléments, qui intéresserait seulement une fine pellicule de l'écorce terrestre, pourrait être précisé progressivement de sorte que l'homme verrait accrues les chances de découvrir des gisements exploitables. Enfin, on serait amené à mieux connaître les processus très lents qui font vivre sans cesse l'écorce terrestre.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) G. Choubert, *Notes et Mémoires* (Service Géologique du Maroc), n° 100, p. 77-195, Rabat 1952.

(2) Service géologique du Maroc, *Cartes géologiques* 1/500 000, établies sous la direction de G. Choubert.

(3) J. Acard, G. Jouravski et Y. Millard, *Notes et Mémoires*, n° 8, p. 31-37, Rabat 1959.

(4) Ph. Morin, *Mines et Géologie*, n° 10, p. 21-44, Rabat, 1961.

(5) J.-M. Panetier, *Rapport inédit sur la région de l'Adrar Zougar*, B. R. P. M., 1962.

(6) W. Chazan E. Fauvelet, *Chron. des Mines* d'O. M., p. 311-320, Paris 1956.

(7) J.-M. Panetier, Rapport inédit, B. R. P. M., 1959.

(8) J. Marçais et G. Suter, *Livret-guide d'excursion*, Rabat, 1952.

(9) J. Dietrich, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1950.

(10) R. Franclet et R. Sayol, Rapport inédit, B. R. P. M., Rabat, 1960.

(11) G. Pouit, *Symposium sur le cuivre africain*, p. 53-59, A. S. G. A., Paris 1962.

(*Centre de Recherches et d'Expérimentation du Génie rural, Antony.*)

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur la nappe alluviale pré-rissienne du Levant et l'âge de la terrasse d'abrasion marine de* 60 m. Note de M. **Étienne de Vaumas**, présentée par M. Jacques Bourcart.

La région de Tripoli au Liban et celle de Djisr Banât Yakoub en Palestine montrent une nappe alluviale de grande importance qui est en relation, d'une part, avec les terrasses d'abrasion marine du littoral et, d'autre part, avec des dépôts fossilifères de la dépression du Houlé.

1. *Le cône du Nahr abou Ali.* — Au pied du Liban et en arrière de la ville de Tripoli, s'étend la Koura. C'est un vaste synclinal de calcaires helvétiens dont le fond est occupé par des cônes rocheux, notamment par celui du Nahr abou Ali, le plus grand de tous. Ce cône commence au pied de la montagne à 460 m d'altitude et descend jusqu'à 100 m à Tripoli; il a 15 km de rayon. Sa surface topographique recoupe indifféremment les calcaires cénomaniens, turoniens, helvétiens, et les poudingues pontiens.

Sur ce cône, s'étend une nappe alluviale, fermée de gros éléments roulés qui ont facilement 20 ou 30 cm de diamètre (1). Son épaisseur est de 27 m à Tripoli. La nappe alluviale et le cône sous-jacent sont actuellement entaillés par les rivières, et notamment par la gorge du Nahr abou Ali.

Les relations du cône et de la nappe avec les terrasses d'abrasion et leurs falaises s'observent très facilement, car tous les phénomènes sont dans cette région d'une grande netteté. Les terrasses marines, en effet, sont toutes représentées à Tripoli et n'y ont pas été déformées (2). Or, on constate que la nappe alluviale recouvre non seulement le cône rocheux mais encore la terrasse supérieure (100 m) et la terrasse moyenne (60 m) tandis que le cône, ces deux terrasses et la nappe alluviale, sont entaillés par le Nahr abou Ali et que leur front a été recoupé par la falaise morte qui limite à l'amont la terrasse inférieure.

2. *La généralité de la nappe alluviale au Levant.* — L'existence d'une nappe alluviale recouvrant un cône rocheux et entaillée postérieurement par l'érosion linéaire n'est pas réalisée seulement dans la région de Tripoli. Pareil phénomène se voit un peu au Nord de cet endroit à l'embouchure du Nahr el Barid. Il s'observe également en certains points de la côte libanaise, de même qu'au débouché de toutes les vallées de la Galilée palestinienne sur la plaine de Saint-Jean-d'Acre. Il se reconnaît encore sur les bordures de la plaine d'Esdrelon et dans le Ghor (3). Il apparaît identiquement dans la partie septentrionale de la dépression du Houlé où se trouvent de grands plateaux de basalte et de travertin, ainsi que dans la partie sud-occidentale de cette même dépression dont il va être question maintenant de manière plus détaillée.

3. *Le piémont rocheux du Sud-Ouest de la dépression du Houlé.* — Dans son coin Sud-Ouest, la dépression du Houlé est constituée par un piémont

formé de cônes rocheux anastomosés. Ce piémont a été flexuré postérieurement à son nivellement, puis recouvert par une nappe alluviale dans ses parties les plus basses, entaillé enfin par l'érosion linéaire. On est donc en présence de la même séquence de phénomènes qu'à Tripoli (la flexuration en plus). A l'aval, cette nappe aboutit à une gouttière, — ancienne avancée du lac Houlé vers le Sud, — correspondant au tracé actuel du Jourdain dans la région de Djisr Banât Yakoub. Cette gouttière a été remplie en partie par le matériel alluvial qui transitait sur les cônes jusqu'au moment où les sheet-floods ont cessé d'avoir la force de transporter toutes les alluvions et où une nappe, semblable à celle de Tripoli, a commencé à se mettre en place.

Des travaux successifs, effectués, en 1933 pour la construction d'un nouveau pont, en 1935 pour le forage d'un puits, en 1951 pour approfondir le lit du Jourdain afin d'assécher le lac du Houlé, ont permis à D.rs A. Hooijer, L. Picard et M. Stekelis [1] d'étudier la coupe des matériaux qui emplissent cette gouttière.

Six couches ont été distinguées. A la base, la couche VI, la plus épaisse (2,10 m), est composée de cailloux et de blocs roulés. La couche V (1,70 m) montre des alluvions dénotant une érosion moins violente; elle contient *Elephas meridionalis* et *Stegodon mediterraneus* nov. sp., ce qui permet d'attribuer les couches VI et V au Villafranchien et au Pléistocène inférieur. Les couches IV, III, II (0,80 m + 0,30 m + 0,18 m = 1,28 m) manifestent une sédimentation relativement tranquille mais où les matériaux roulés sur le piémont arrivent toujours. Elles contiennent, selon D. A. Hooijer, une faune typique du deuxième interglaciaire (*Elephas trogontherii* Pohlig, *Equus* cf. *caballus* L., *Dicerorhinus merkii* (Jäger), *Sus* cf. *scrofa* L., *Hippopotamus amphibius* L., *Dama* cf. *mesopotamica* (Brooke), *Cervus elaphus* L., *Bison priscus* (*Bojanus*). D. A. Hooijer insiste notamment sur le fait que l'*Elephas trogontherii* Pohlig de Djisr Banât Yakoub ressemble tellement à celui d'Allemagne qu'il ne peut être que de l'interglaciaire Mindel-Riss. La couche I (0,42 m) qui termine la coupe, est en même temps l'aboutissement de la nappe alluviale qui se trouve sur le piémont rocheux.

4. *Conclusions.* — A. Tant à Tripoli qu'à Djisr Banât Yakoub, *le cycle d'érosion, ouvert au lendemain de l'orogenèse post-plaisancienne se divise en deux phases totalement distinctes* : la première va du début du Villafranchien jusqu'au nivellement de la terrasse moyenne inclusivement ou jusqu'au dépôt de la couche I, c'est *une phase d'érosion aréolaire* qui se termine par la mise en place d'une nappe alluviale; la seconde est *une phase d'érosion linéaire* qui voit l'encaissement des talwegs dans les cônes et dans la nappe alluviale, ainsi que l'attaque de ceux-ci par la transgression marine qui nivelle la terrasse marine de 20 m.

La première période d'érosion a accompli un travail énorme : elle a défoncé les massifs et nivelé les cônes rocheux. Au Liban, elle a soustrait à la

montagne 21 % de son volume et a abaissé le cône du Nahr abou Ali de plusieurs dizaines de mètres. A Djisr Banât Yakoub, elle a accumulé 12,52 m d'alluvions grossières. *La seconde période au contraire n'a abouti qu'à un déblaiement extrêmement médiocre* qui se résume dans le creusement de petites gorges.

B. *La nappe alluviale* dont la base est seulement à 39 m à Tripoli, *devait se prolonger primitivement* en cet endroit, *beaucoup plus loin à l'aval*, étant données son épaisseur (27 m) et sa pente. Elle arrivait certainement jusqu'au zéro actuel de la mer et même, vraisemblablement, bien au-dessous. Dans ces conditions, il apparaît de manière évidente qu'*elle est contemporaine de la régression marine qui a amené l'abandon de la terrasse moyenne* (60 m). Or, cette régression était elle-même *contemporaine d'une englaciation, c'est-à-dire d'un refroidissement considérable du climat.* C'est ce changement climatique qui explique la formation de la nappe alluviale; provoquant une gélifraction intense dans la montagne, il était cause d'une fragmentation telle des roches que les sheetfloods ne furent plus en mesure d'évacuer jusqu'à la mer tous les matériaux que la montagne leur fournissait et qu'ils déposèrent ceux-ci sur les cônes rocheux ou sur les terrasses marines.

C. *Les comparaisons des coupes de Tripoli et de Djisr Banât Yakoub permet, en outre, de dater cette nappe alluviale.* A Tripoli, celle-ci termine l'interglaciaire durant lequel a été nivelée la terrasse de 60 m. A Djisr Banât Yakoub, elle constitue la couche I qui repose sur les couches II, III, IV, dont on a vu qu'elles contiennent une faune typique du deuxième interglaciaire (Mindel-Riss).

Il en résulte que l'abrasion de la terrasse moyenne correspond à la déglaciation de Mindel et à la transgression provoquée par celle-ci et que la nappe alluviale est contemporaine de l'englaciation rissienne qui a entraîné le retrait de la mer. Le rivage de 60 m *est donc de l'interglaciaire Mindel-Riss.*

Dans ces conditions, il est hautement vraisemblable que la terrasse supérieure (100 m) soit de l'interglaciaire Günz-Mindel.

D. L'érosion aréolaire finit donc avec la glaciation de Riss. On a vu plus haut (A) que le travail effectué par celle-ci était infiniment plus grand que le déblaiement réalisé par l'érosion linéaire qui suivra cette glaciation.

Un certain nombre d'observations montre qu'il y a eu de même durant la première période deux époques différentes. Au Villafranchien, les sheetfloods ont abaissé de plusieurs dizaines de mètres le cône du Nahr abou Ali et ont ouvert un seuil de 6 km de large entre les Dj. Terbol et le Dj. Kelhate. Au Quaternaire au contraire, ces mêmes sheetfloods ne balayent plus que la moitié de ce seuil (3 km) comme en témoigne la nappe alluviale; ils n'ont pas été capables non plus d'effacer complètement les anciennes falaises mortes des niveaux 100 m et 60 m, c'est dire qu'ils

ont enlevé tout au plus 20 à 40 m d'épaisseur au cône rocheux et aux terrasses.

Tous ces faits montrent que *la puissance de l'érosion n'a cessé de diminuer du Villafranchien jusqu'à l'Actuel.*

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) R. Wetzel et J. Haller, *Le Quaternaire de la région de Tripoli*, 1945.

(2) E. de Vaumas, *Le Liban. Étude de Géographie physique* (*Thèse*, 1954).

(3) « *Naharaïm stage* » de L. Picard.

(4) M. Stekelis, *Bulletin of the Oriental Research Council of Israël*, 1960, p. 61-90; D. A. Hooijer, *Ibid.*, 1959, p. 177-199 et 1960, p. 104-107; L. Picard, *Ibid.*, 1952, p. 147-156.

PALÉONTOLOGIE. — *Un gisement à faune épi-villafranchienne à Saint-Estève-Janson (Bouches-du-Rhône).* Note (*) de Mme **Marie-Françoise Bonifay** et M. **Eugène Bonifay**, présentée par M. Jean Piveteau.

Découverte, dans la vallée méridionale de la Durance, d'un gisement sous grotte contenant un important ensemble paléontologique montrant le passage de la faune « villafranchienne » à la faune quaternaire par un mélange des espèces appartenant à ces deux faciès paléontologiques. Cette grotte a également livré des traces probables d'occupation humaine à l'époque correspondante qui se situe vraisemblablement au début de la glaciation alpine de Mindel.

La grotte de l'Escale, ou grotte du chemin départemental n° 66, fut découverte en 1960 au cours des travaux d'aménagement de la vallée méridionale de la Durance : une saignée creusée à flanc de coteau pour la construction du nouveau chemin départemental n° 66 a recoupé, sur une dizaine de mètres de hauteur, le fond de la grotte ou un diverticule de celle-ci. Nous devons aux ingénieurs et contrôleurs de l'Électricité de France la découverte et la conservation de ce gisement, et c'est également grâce à l'aide de l'Électricité de France que plusieurs campagnes de fouilles ont pu être faites à Saint-Estève au cours des années 1960, 1961 et 1962. La cavité ainsi découverte est entièrement colmatée par des sédiments, ce qui empêche d'en reconnaître l'étendue et le plan; l'emplacement de l'entrée naturelle est inconnue. L'épaisseur actuellement observée des sédiments fossilifères est d'une quinzaine de mètres, mais les fouilles ont, jusqu'ici, porté sur les couches moyennes (couches B à G) qui ont livré une quantité importante d'ossements fossiles.

L'étude d'une partie du matériel recueilli nous a montré la présence des animaux suivants :

Primates :

Cynomorphes : *Dolichopithecus arvernensis* Dep.; cinq dents appartenant à la même demi-mandibule droite.

Carnivores :

Ursidés : *Ursus* cf. *deningeri* v. Reich. : les restes trouvés jusqu'à présent sont peu abondants.

Félidés : *Lynx pardina* Temm. var. *spalæa* M. Boule : représenté par plusieurs crânes et mandibules, et de nombreux os longs, ce lynx a une taille comparable à celle du lynx d'Espagne. *Acinonyx pardinensis* Cr. et Job. (le guépard) : c'est une espèce assez abondante à Saint-Estève; la dentition montre des animaux plus forts que ceux décrits par J. Viret à Saint-Vallier. *Machairodus* : cet animal est bien représenté par de nombreux éléments du squelette, mais aucune dent n'a encore été trouvée.

Canidés : *Canis etruscus* Major, var. *arnensis* Del Camp. : les restes de ce canidé sont très abondants, certains animaux ayant été trouvés entiers

et en connexion anatomique. *Vulpes* sp. : quelques restes d'un vulpidé de taille inférieure à celle du *Vulpes vulpes* sont peut-être à rapprocher de *Vulpes alopecoides* Major ou de *Alopex præglacialis* Kormos.

HYÆNIDÉS : *Crocuta brunea* Thumb. dont nous possédons deux demi-mandibules et quelques ossements du squelette; la taille et le talon unicuspide de la dent carnassière sont très caractéristiques et l'éloignent, d'une part de la *Crocuta perrieri* Cr. et Job. et de l'hyène striée et, d'autre part, de la *Crocuta crocuta spelæa.*

PÉRISSODACTYLES :

RHINOCÉROTIDÉS : *Rhinoceros* cf. *Mercki* Kaup. représenté par un humérus et une portion importante de fémur portant l'extrémité distale et le départ du troisième trochanter.

ARTIODACTYLES :

CAPRIDÉS : *Capra* sp. extrêmement abondante; ce capridé est d'une taille supérieure à celle du bouquetin. Tout le squelette est représenté ainsi que le crâne et les chevilles osseuses des cornes qui sont étroites, aplaties latéralement et présentent deux arêtes très accentuées (l'une antérieure et l'autre postérieure); cette morphologie est très différente de celle du *Capra ibex* L. et pour l'instant nous ne pouvons attribuer à l'animal correspondant une détermination spécifique.

CERVIDÉS : *Cervus* sp. : très rare, nous avons pu cependant en recueillir un bois relativement bien conservé. Il s'agit d'un bois de forte taille dont le merrain de section circulaire au départ s'aplatit de plus en plus pour se terminer par une section large et digitée par les derniers andouillers : ceci n'est pas sans analogie avec le *Cervus ramosus* Cr. et Job. de Perrier et de Saint-Vallier.

BOVIDÉS : *Bos* sp. représenté seulement par quelques os du squelette.

RONGEURS : Les restes de Rongeurs sont assez abondants mais n'ont pas encore été étudiés.

OISEAUX : Très abondants; des individus entiers avec leurs ossements en connexion anatomique mais souvent en mauvais état de conservation.

REPTILES et BATRACIENS : Quelques plaques de tortues et des ossements de Batraciens.

Il faut remarquer que la liste établie ci-dessus n'est pas limitative car seule une partie des restes récoltés a été préparée et étudiée, et d'autre part, la fouille de ce gisement n'est encore que dans sa phase préliminaire.

Au point de vue paléontologique, cette faune du Quaternaire ancien est caractérisée par la survivance d'espèces villafranchiennes (*Dolichopithecus arvernensis*, *Machairodus*, *Acinonyx pardinensis*, *Canis etruscus*), la présence de formes intermédiaires entre celles du Pliocène supérieur et celles du Quaternaire moyen (*Ursus* cf. *deningeri*, *Crocuta brunea*) et d'espèces quaternaires caractéristiques (*Lynx pardina spelæa*, *Rhinoceros Mercki*). Les espèces tertiaires de ce gisement présentent toutes des différences sensibles avec celles du Villafranchien : le guépard (*Acinonyx*) est nette-

ment plus robuste, tandis que le *Machairodus* est moins puissant que le *Megantereon megantereon* typique.

Ces caractères paléontologiques ainsi que l'observation géologique du remplissage (qui montre l'existence d'un climat très froid à l'époque correspondante, et qu'on peut comparer aux différents éléments locaux du Quaternaire durancien), permettent d'attribuer à ce gisement un âge quaternaire très ancien, probablement contemporain du début de la glaciation alpine de Mindel. La grotte de l'Escale se distingue des gisements d'âge comparable (Montmaurin, Mosbach, Mauer) par des caractères qui lui sont propres : présence d'une chèvre (*Capra* sp.) dont on ne connaît aucun équivalent dans les gisements à faune franchement villafranchienne (Perrier, Saint-Vallier, Senèze), ni dans ceux du Quaternaire ancien. Il faut cependant remarquer, dans la liste des espèces mentionnées ci-dessus, l'absence des représentants des genres *Elephas* et *Equus* dont la découverte complèterait l'aspect général qu'on a de la faune de cette époque.

Outre cette abondante faune fossile, la grotte de l'Escale nous a livré, à l'automne 1962, des indices d'occupation humaine sous forme de traces de feu et de quelques éclats rocheux peut-être taillés.

Les traces de feu sont localisées dans deux niveaux (couche G et couche B) où nous avons fouillé les emplacements de cinq foyers : ceux-ci se présentent toujours sous forme d'aires très fortement brûlées (la surface des cailloux de l'éboulis est rubéfiée) ayant un diamètre de 0,60 à 1 m, surmontées de traces cendreuses et de charbons de bois. La localisation de ces traces, au fond d'une grotte, semble exclure toutes possibilités d'actions naturelles. A ces traces de feu sont enfin associés quelques éclats de calcaire paraissant avoir été éclatés intentionnellement, et dont l'un porte un plan de frappe et un bulbe de percussion caractéristiques des éclats résultant du travail humain.

La grotte de l'Escale est donc d'un grand intérêt au point de vue paléontologique car elle nous montre un moment de l'histoire géologique des régions méditerranéennes françaises où la faune continentale est en train de changer : les espèces de la faune « villafranchienne » (Pliocène supérieur) cèdent peu à peu la place à celles du Quaternaire, peut-être sous l'influence du froid très vif qui régnait alors. Si les traces d'occupation humaine de cette grotte se confirmaient au cours des fouilles futures, ce gisement deviendrait alors l'un des plus anciens et des plus importants d'Europe pour l'histoire de l'Homme primitif et la connaissance de son milieu naturel.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(*Laboratoire de Paléontologie de la Sorbonne et Institut de Paléontologie humaine.*)

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Sur la découverte d'une microfaune maestrichtienne à la base des calcaires de Cima Liscaro (Apennin Ligure).* Note (*) de M. **Bernard Labesse**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au Sud-Est de la fenêtre de Bobbio, à environ 3,5 km à l'Est - Nord-Est du village de Metteglia, affleurent des calcaires constituant la crête Monte-Aserei-Cima Liscaro. A. Boni [1], sur la carte jointe à son Mémoire, inclut ces calcaires dans la « formation du Monte Penice » qui est attribuée, pour sa base, à l'Eocène moyen; il figure ainsi une vaste plaque qui, partant du Sud-Est du village de Peli, s'étend jusqu'aux abords de Metteglia.

Si certains de ces calcaires appartiennent bien à la série du Monte Penice (par exemple la colline de Monbello contre laquelle s'appuie le village de Cornaro), il n'en est pas de même des calcaires de la crête Monte Aserei-Cima Liscaro.

Ces calcaires reposent sur des argiles rouges et vertes bien visibles en montant au petit col qui sépare les deux sommets précédents. Ces argiles ne nous ont pas livré de microfaune. Par contre, à la base de la formation calcaire qui les surmonte, une très riche association de Foraminifères a pu être identifiée :

Orbitoides media d'Archiac, *Orbitoides* sp., *Lepidorbitoides socialis* Leym., *Lepidorbitoides minor* Schlumb., *Lepidorbitoides cf. minor* Schlumb., *Hellenocyclina beotica* Reichel, *Siderolites calcitrapoides* Lamarck, *Siderolites* sp., *Clypeorbis mamillata* Schlumb., *Gumbelina* sp., *Globigerina* sp. et des *Globotruncana* assez rares, parmi lesquels *Globotruncana gr. stuarti* Lapparent.

Ces Foraminifères sont associés à des débrits de Mélobésiées et de Rudistes [2].

Cette microfaune, observée dans des calcaires organo-détritiques, indique un âge maestrichtien certain. Jusqu'à maintenant, il ne semble pas que de telles associations aient été signalées dans des formations calcaires de l'Apennin Ligure. Elles paraissent traduire l'existence d'un haut-fond à proximité de leur lieu de sédimentation. De par leur localisation et leur superposition à des couches argileuses rouges et vertes semblables à celles qui forment la partie supérieure des *argilloscisti*, immédiatement sous le flysch à Helminthoïdes de la chaîne Monte Ebro-Monte Antola, les calcaires de la Cima Liscaro peuvent être rattachés à cette unité, plutôt qu'à la nappe de l'Alberese au sens strict [P. Elter et K. Schwab [3]; P. Elter [4]]. Cette dernière, en effet, ne comporte habituellement pas, sous les calcaires Alberese, de complexe argileux du type précédent; P. Elter m'a cependant très aimablement indiqué quelques points où des argiles rouges sont visibles dans le complexe de

base de l'Alberese : Alta Val di Serchio, etc. De toute manière, il est maintenant généralement admis que ces deux formations proviennent d'un même bassin et qu'elles constituent deux faciès hétéropiques [M. Lanteaume, D. Haccard, B. Labesse, Cl. Lorentz, (5); P. Elter, D. Haccard, M. Lanteaume, G. Raggi, (6); P. Elter, (7)].

La formation du flysch à Helminthoïdes serait donc, dans cette région et pour sa base, plus récente qu'il n'était admis jusqu'à maintenant. M. Lanteaume, P. Fallot, S. Conti (8) indiquent un âge crétacé supérieur (Cénomanien-Maestrichtien pour l'ensemble des calcaires); J. Reutter (9) rapporte cette même série au Turonien supérieur-Maestrichtien.

Par suite, les argiles rouges et vertes, plus jeunes elles aussi, appartiendraient au moins pour partie au Campanien. Il faut remarquer que cette série du flysch à Helminthoïdes apparaît ainsi dans la région de Bobbio de même âge que celle datée par M. Lanteaume (10), dans les Alpes maritimes.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) A. Boni, *Atti Ist. geol. Univ. Pavia*, 12, 1961, p. 63.

(2) Les déterminations sont dues à Mme M. Neumann et M. J. Sigal.

(3) P. Elter et K. Schwab, Nota illustrativa della carta geologica all 1/50 000e della regione Carro-Zeri-Pontremoli. *Boll. Soc. geol. Ital.*, 78, fasc. 2, 1959.

(4) P. Elter, *Boll. Soc. geol. Ital.*, 79, fasc. 2, 1960.

(5) M. Lanteaume, D. Haccard, B. Labesse et Cl. Lorenz, *L'origine de la nappe du flysch à Helminthoïdes et la liaison Alpes-Apennins* (*Livre à la mémoire du Professeur Fallot*, Paris, 1960).

(6) P. Elter, D. Haccard, M. Lanteaume et G. Raggi, *Boll. Soc. geol. Ital.*, 80, fasc. 3, 1961.

(7) *Bref aperçu sur la géologie de l'Apennin au Nord-Ouest des Apuanes.* Note présentée à la séance du 3 décembre 1962 à la Société géologique de France.

(8) M. Lanteaume, P. Fallot et S. Conti, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1533.

(9) K. J. Reutter, *N. Jb. Geol. Paläont.*, Mh., 11, 1961, p. 563, Stuttgart.

(10) M. Lanteaume, *Contribution à l'étude géologique des Alpes Maritimes franco-italiennes* (*Thèse*, Paris, 1962).

(Laboratoire de Géologie générale, Sorbonne.)

AÉRONOMIE. — *Sur l'excitation crépusculaire de la raie de résonance du lithium* (6 708 Å) *observée à l'Observatoire de Haute Provence depuis novembre* 1962 (1). Note (*) de M. **Nguyen-Huu-Doan**, transmise par M. Jean Dufay.

La raie de résonance du lithium est apparue dans nos spectres crépusculaires à la fin d'octobre 1962, plus forte que les raies D du sodium. Vers le 20 novembre son intensité avait considérablement décru. Le rapport du nombre d'atomes de lithium au nombre d'atomes de sodium dans la haute atmosphère a diminué de 0,06 à 0,003 au cours du mois. L'origine du lithium peut être attribuée à des explosions thermonucléaires. Dans l'hypothèse d'une répartition uniforme sur la surface de la Terre, la quantité de lithium projetée serait de l'ordre de 10 kg.

J. Delannoy et G. Weill [2] ont les premiers signalé la présence de la raie de résonance du lithium dans les spectres crépusculaires en août et septembre 1957 puis en septembre 1958 à la Station antarctique Dumont d'Urville. L'intensité de la raie a été évaluée à 1/10 de celle du sodium ce qui conduit J. Delannoy, G. Weill et D. Barbier [3] à évaluer le rapport des atomes N_{Li}/N_{Na} dans la haute atmosphère à 0,006. M. Gadsden et K. Salmon [4] ont aussi observé cette raie en août 1958 dans l'Antarctique et en Nouvelle-Zélande le 5 septembre. Ils ont trouvé que l'altitude de la couche décroissait d'un jour à l'autre d'environ 0,4 km. Selon D. R. Barber [5], l'origine du lithium observé est due à des explosions thermonucléaires mais d'après D. Barbier, la quantité de lithium trouvée s'accorderait avec une origine météoritique.

Il nous paraît difficile d'évaluer correctement une petite différence d'altitude entre les couches de sodium et de lithium car les courbes de décroissance des deux raies ne se comportent pas de la même manière du fait de la distribution différente en altitude, de la variation locale qui peut se produire dans chaque couche même et aussi de l'épaisseur variable d'un jour à l'autre de la couche d'écran.

Nous disposons à l'Observatoire de Haute Provence de deux spectrographes pour l'observation du ciel nocturne :

un spectrographe à prismes muni d'un système électromécanique de défilement de la plaque photographique [6];

un spectrographe à réseau déjà plusieurs fois décrit [7].

Pendant la pose, les spectrographes sont dirigés dans l'azimut du Soleil à une distance zénithale fixe de 75°. Le calibrage de l'émulsion a été effectué au moyen d'une lampe étalon de température de couleur connue soumise à un régime fixe et stabilisé. Les courbes de noircissement monochromatiques sont tracées avec un photomètre à pénombre construit suivant le système Soleillet-Barbier [8]. L'enregistrement est fait au microphotomètre Chalonge.

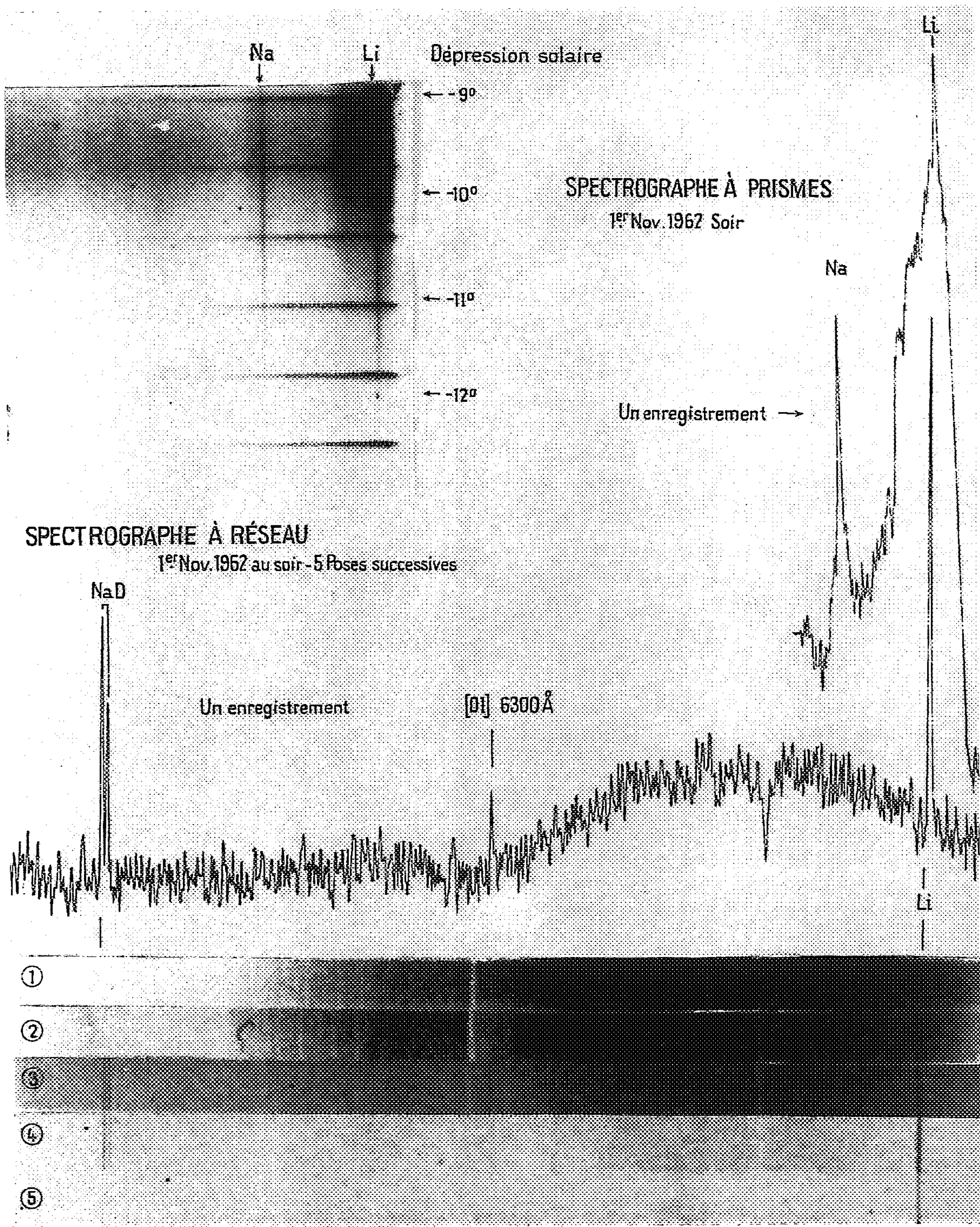
Sur nos spectres (intervalle 5 500-6 800 Å), on distingue le doublet de résonance du sodium (doublet D 5 892 Å), celui du lithium (doublet 6 708 Å) et les raies interdites de l'oxygène [O I] (5 577; 6 300-6 364 Å). Dans le dépouillement des spectres crépusculaires, on a tenu compte de la présence des raies d'absorption D solaires provenant de la diffusion par les particules éclairées de la basse atmosphère.

La combinaison des résultats donnés par les deux spectrographes nous a conduit à déterminer en premier lieu la variation d'intensité des deux raies (sodium et lithium) en fonction de la dépression solaire, ce qui a permis d'évaluer la différence d'altitude des deux couches. Si l'on prend l'altitude équivalente du sodium à 85 km comme référence, celle du lithium a été évaluée à 110 ± 5 km compte tenu de la hauteur de la couche d'écran qui est inférieure d'environ 5 km à celle du sodium. Sur chaque spectre, le rapport des raies D est mesuré, ce qui a permis d'évaluer le nombre d'atomes par centimètre carré de section dans la direction de visée et aussi théoriquement son intensité absolue.

TABLEAU I.

Dates.	J_{Na} (kR).	J_{Li} (kR).	N_{Li}.	$R = \frac{N_{Li}}{N_{Na}}$.
31 octobre (matin)	2,5	2,85	$2,26.10^8$	0,065
31 » (soir)	4,6	3,7	2,94 »	0,038
	4,0	3,8	3,2 »	0,045
1er novembre (matin)	4,7	2,5	2,0 »	0,025
	4,7	2,7	2,1 »	0,026
	3,0	1,7	1,3 »	0,043
1er » (soir)	4,9	3,0	2,4 »	0,027
2 » »	–	–	–	0,03
13 » »	4,0	0,58	$4,6.10^7$	0,008
	3,8	0,56	4,4 »	0,008
16 » »	3,5	0,66	5,2 »	0,009
	3,0	0,52	4,0 »	0,01
19 » »	5,2	0,44	3,5 »	0,003
20 » »	5,0	0,40	3,2 »	0,003
22 » »	4,7	0,44	3,5 »	0,004

D'après (8), le rapport d'intensité : $J_{Li}/J_{Na} = 17\ N_{Li}/N_{Na}$ en considérant une relation linéaire entre l'intensité et l'abondance des atomes émetteurs. Dans le cas du sodium, un traitement théorique plus rigoureux tenant compte de la réabsorption de la raie de résonance par la couche émissive conduit à modifier la relation linéaire ci-dessus. L'étude de cet effet a été fait par J. E. Blamont, T. M. Donahue et R. Resnick (9), T. M. Donahue et V. R. Stull (10) en utilisant la fonction T (*r*) de T. Holstein (11) et par G. I. Galperin (12), J. W. Chamberlain, D. M. Hunten et J. E. Marck (13) en utilisant les calculs de transfert de S. Chandrasekhar (14) appliqués à « l'intensité plateau » au crépuscule.



Na
Li
Dépression solaire
← -9°
← -10°
← -11°
← -12°
SPECTROGRAPHE À PRISMES
1er Nov. 1962 Soir
Na
Li
Un enregistrement →
SPECTROGRAPHE À RÉSEAU
1er Nov. 1962 au soir - 5 Poses successives
NaD
Un enregistrement
[OI] 6300 Å
Li
①
②
③
④
⑤

En utilisant les travaux de J. W. Chamberlain, D. M. Hunten et J. E. Marck ([13]) et en considérant que dans le cas du lithium, il n'y a pas lieu de tenir compte de la réabsorption de résonance car la densité optique de la couche est faible, nous trouvons à partir du rapport mesuré J_{Li}/J_{Na} le nombre d'atomes de lithium par centimètre carré de section dans la direction de visée ainsi que son intensité absolue. Les résultats provisoires provenant des spectres déjà dépouillés sont groupés dans le tableau I.

En supposant le lithium uniformément réparti à la surface de la Terre dans la haute atmosphère (ce qui n'est peut-être pas vrai) nous pouvons calculer le poids total du lithium dès le début du mois de novembre à 10 kg environ. L'apport relativement énorme du lithium dans la haute atmosphère paraît provenir d'explosions de bombes ([15]) thermonucléaires. Ce qui n'exclut pas sa présence naturelle en quantité plus petite dans la haute atmosphère.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) Avec la collaboration technique de C. Joly.

(2) J. DELANNOY et G. WEILL, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 806.

(3) D. BARBIER, J. DELANNOY et G. WEILL, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 886.

(4) M. GADSDEN et K. SALMON, *Nature*, London, 182, 1958, p. 1598.

(5) D. R. BARBER, *Nature*, London, 183, 1959, p. 384.

(6) J. DUFAY, P. BERTHIER, M. DUFAY et B. MORIGNAT, *Airglow and Aurorae*, Armstrong and Dalgarno, London, 1956, p. 351.

(7) M. DUFAY et J. DUFAY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4191.

(8) D. BARBIER, *Ann. Astrophys.*, 7, 1944, p. 80.

(9) J. E. BLAMONT, T. M. DONAHUE et R. RESNICK, *Ann. Géophys.*, 14, 1958, p. 253.

(10) T. M. DONAHUE et R. STULL, *Ann. Géophys.*, 15, 1959, p. 481.

(11) T. HOLSTEIN, *Phys. Rev.*, 73, 1947, p. 1212.

(12) G. I. GALPERIN, *Astronomical Journal Moscow*, 33, 1956, p. 175.

(13) J. W. CHAMBERLAIN, D. M. HUNTEN et J. E. MARCK, *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*, 12, 1958, p. 153.

(14) S. CHANDRASEKHAR, *Astronomical Journal*, 115, 1952, p. 269.

(15) Peut être les explosions thermonucléaires américaines dans l'espace le 26 ou 28 octobre au-dessus de l'île Johnson.

(*Observatoires de Lyon et de Haute Provence.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Caractères histologiques de fragments de feuilles de Chou rouge* (Brassica oleracea *L. var.* Capitata *L.*) *cultivés* in vitro. Note (*) de Mlle **Maria Toponi**, présentée par M. Roger Gautheret.

Des fragments de feuilles de Chou rouge prolifèrent abondamment *in vitro* en présence de substances excitoformatrices. En présence de 2.4-D on observe une importante réaction du mésophylle.

Dans une Note précédente (¹) nous avons étudié les réactions histologiques de fragments de feuilles de Chou vert (*Brassica oleracea* L. var. *acephala* D. C.) cultivés *in vitro*.

Nous avons cru qu'il serait intéressant de rechercher si les tissus du Chou rouge manifesteraient les mêmes réactions. Pour cela nous avons prélevé, à l'emporte-pièces, des rondelles de tissus sur les feuilles internes du Chou rouge. Ces rondelles étaient mises en culture sur un milieu contenant des sels minéraux, de la gélose et divers facteurs de croissance : acide indole-acétique, cinétine, acide 2.4-dichlorophénoxyacétique (2.4-D), lait de Coco.

Après deux mois de culture les explantats ont proliféré abondamment pour donner un cal marginal. Les résultats sont résumés dans le tableau I (A-B-C). On constate que les tissus sont sensibles à l'action stimulante du 2.4-D, de la cinétine, et surtout de l'acide indole-acétique. En

A		acide 2,4-dichlorophénoxyacétique			
		0	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}
cinétine	0	+	+	+ +	+
	10^{-6}	+ +	+ +	+ + +	+ +
	10^{-5}	+ + +	+ +	+ + + +	+ +

B		acide indole-acétique		
		0	10^{-6}	10^{-5}
cinétine	0	+	+ + +	+ + +
	10^{-6}	+ +	+ + + +	+ + + +
	10^{-5}	+ + +	+ + + +	+ + +

C		acide 2,4-dichlorophénoxyacétique		
		0	10^{-6}	10^{-5}
lait de Coco	0	+	+ +	+
	18%	+	+ +	+

Tableau I (A-B-C).
Action de différentes substances stimulantes sur la prolifération de fragments de feuilles de Chou rouge.
(Le nombre de croix indique l'intensité de la prolifération.)

associant ces substances deux à deux on observe toujours les accroissements les plus importants.

. D'autre part, l'examen histologique des explantats nous a révélé qu'il n'existe pas de grandes différences entre la structure du cal produit par des rondelles de feuilles de Chou vert et de Chou rouge cultivées en présence

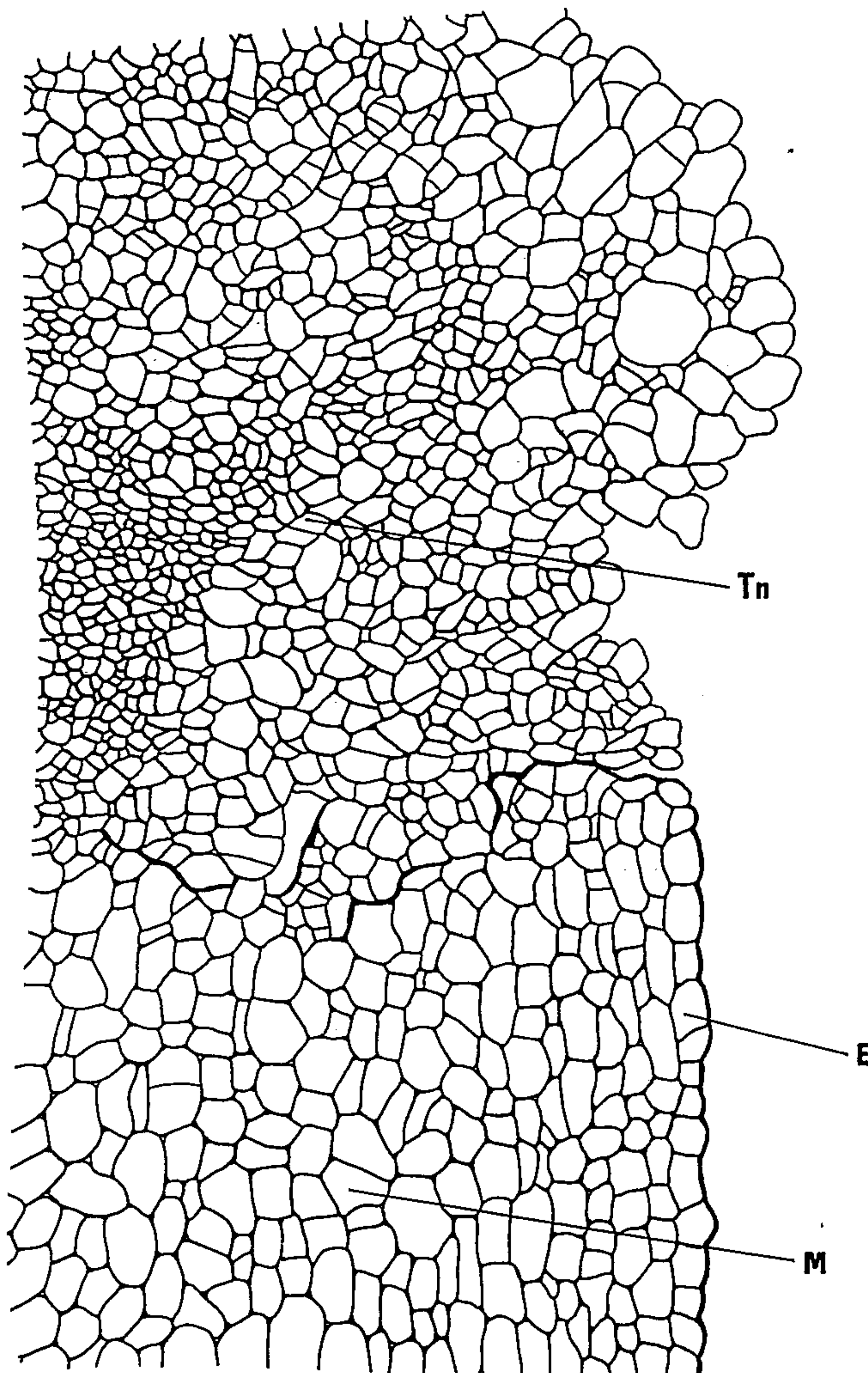


Fig. 1. — Coupe pratiquée dans un fragment de feuille de Chou rouge cultivé pendant un mois en présence de cinétine (10^{-6}) et AIA (10^{-6}). M, mésophylle; E, épiderme; Tn, tissu néoformé, indifférencié et renfermant des plages de petites cellules.

d'acide indole-acétique et de cinétine employés séparément ou en mélange à différentes doses. C'est essentiellement le bord de l'explantat qui prolifère de façon anarchique pour donner une protubérance compacte, mais celle-ci est beaucoup plus importante dans le cas du Chou rouge (*fig.* 1) que dans celui du Chou vert.

Par contre, si les explantats sont cultivés en présence de 2.4-D les tissus des deux variétés de Chou se comportent différemment. Dans le cas du Chou rouge comme dans celui du Chou vert les nervures réagissent de façon importante, mais le mésophylle est profondément modifié dans le cas du Chou rouge alors qu'il ne subit aucun remaniement dans le cas du Chou vert. Les cellules de ce mésophylle se recloisonnent à proximité des nervures pour donner des plages d'éléments plus petits (*fig.* 2). Il se produit,

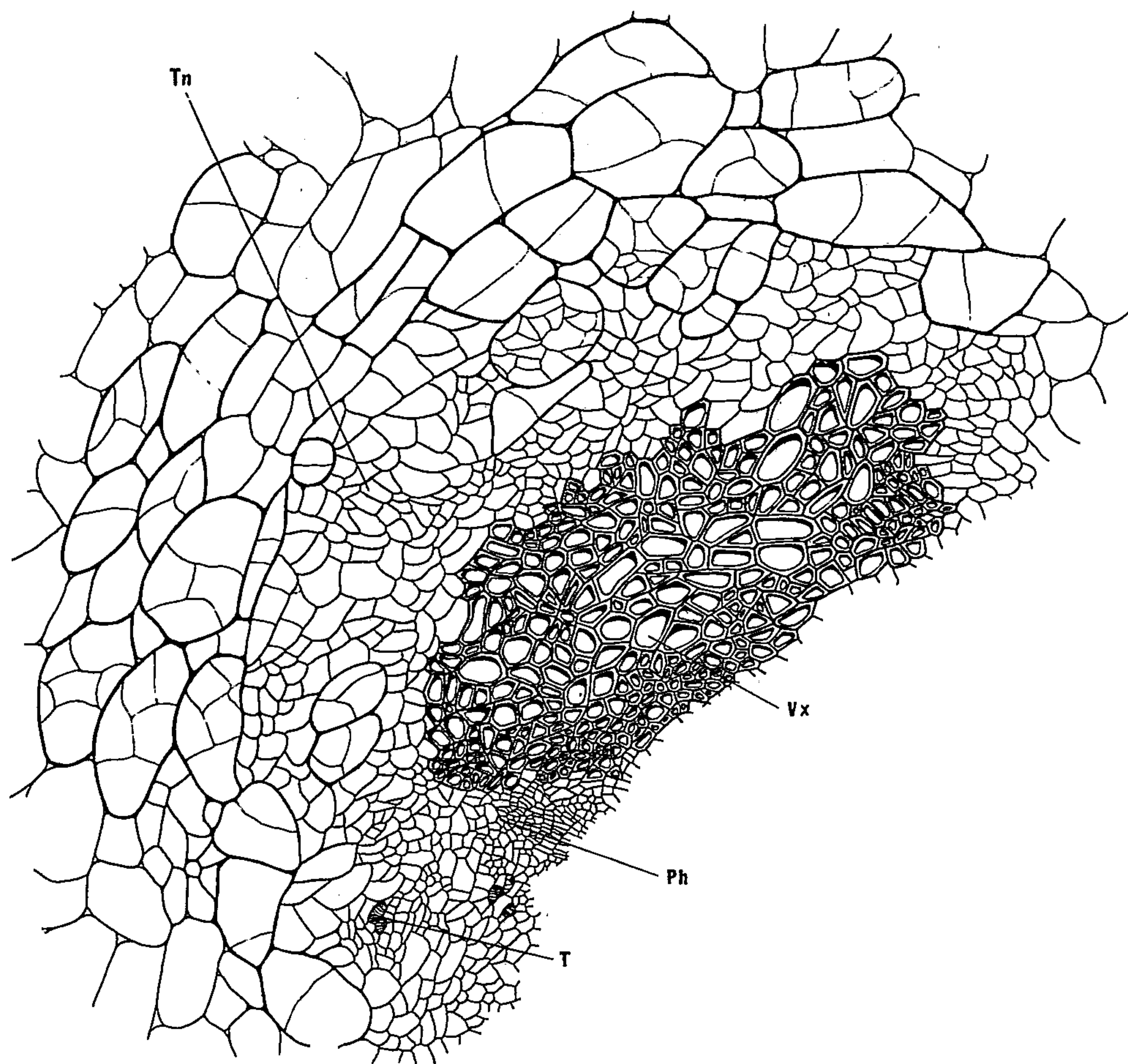


Fig. 2. — Coupe transversale d'une nervure d'un fragment de feuille de Chou rouge cultivé pendant un mois en présence de 2.4-D (10^{-6}).
Tn, tissu néoformé par recloisonnement des cellules qui entourent les faisceaux; Vx, vaisseaux; Ph, phloème; T, trachéides néoformées.

en outre une lignification du tissu néoformé. Lorsque le 2.4-D est associé à de la cinétine les nervures et les parenchymes réagissent encore plus intensément, surtout en présence de 10^{-5} ou 10^{-6} de 2.4-D et de 10^{-5} de cinétine; dans ce cas le recloisonnement est très important (*fig.* 3). La prolifération de type parenchymateux qui en dérive aboutit à la formation

de plages de petites cellules au sein desquelles se différencient de nombreux éléments lignifiés.

Le lait de Coco associé au 2.4-D ne modifie pas le caractère des néoformations produites par celui-ci employé seul, mais il renforce simplement son action.

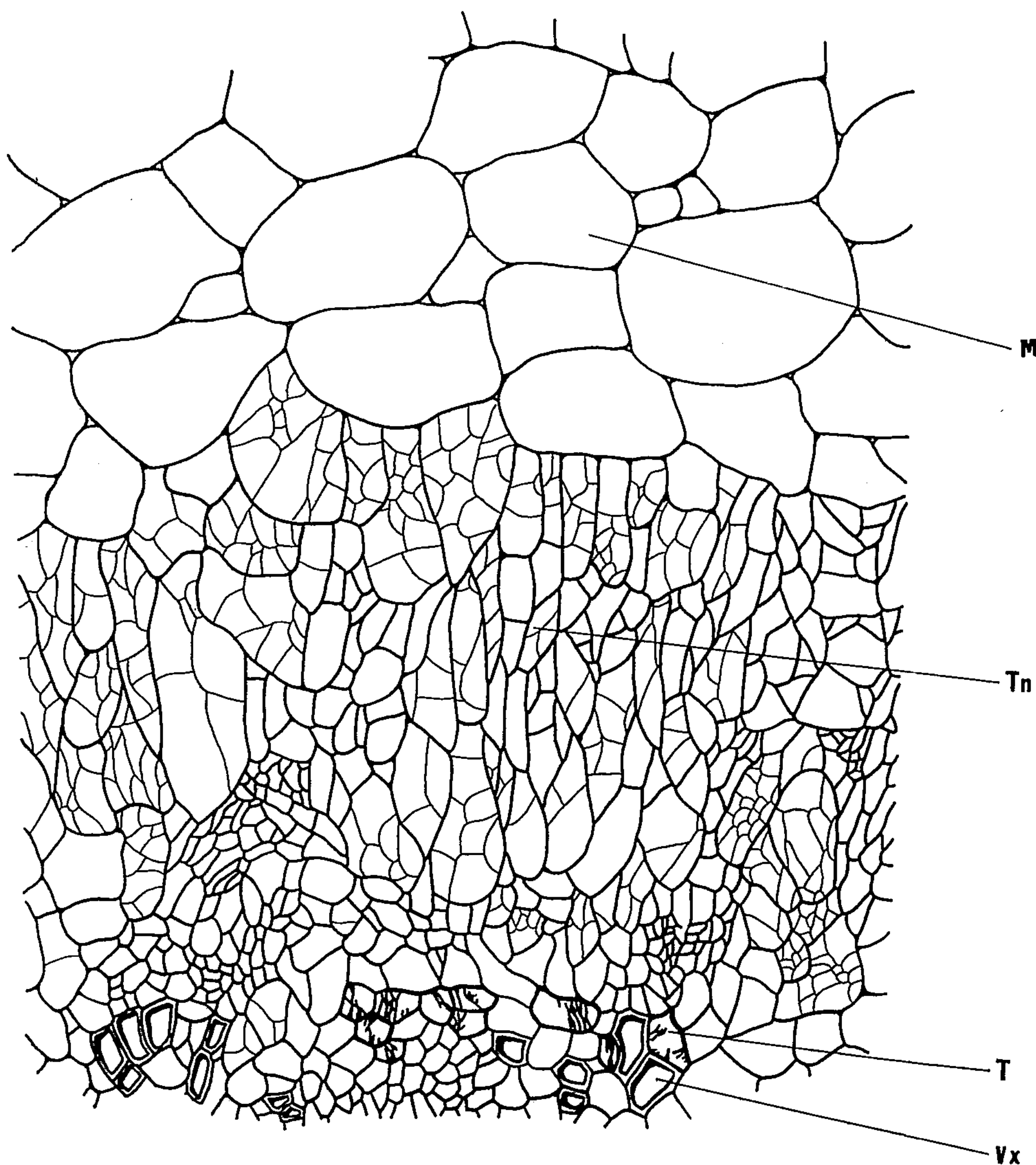


Fig. 3. — Coupe pratiquée dans un fragment de feuille de Chou rouge cultivé pendant un mois dans un milieu renfermant du 2.4-D (10^{-6}) et de la cinétine (10^{-6}). M, mésophylle; Vx, vaisseaux préexistants; T, trachéides néoformées; Tn, tissu néoformé issu du recloisonnement des cellules du mésophylle.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) M. A. Toponi, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 485.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire P. C. B.* 1re *Section.*)

ZOOLOGIE. — *Étude de la spécificité parasitaire chez* Lichomolgus actiniæ *D. V.* (*Copépode Cyclopoïde*). Note (*) de M. **Yves Carton**, présentée par M. Louis Fage.

Des essais de contamination expérimentale d'*Anemonia sulcata* et d'*Actinia equina* de Roscoff et de Banyuls par des *Lichomolgus actiniæ* de Roscoff ont mis en évidence des différences physiologiques, dont la signification est discutée, entre des populations armoricaine et méditerranéenne du Copépode.

C'est en 1960 seulement que J. H. Stock (1) a résolu le problème taxonomique des *Lichomolgus actiniæ* D. V. (2) et *Lichomolgus actiniæ* Claus (3), en montrant qu'une seule et même espèce, qu'il faut nommer *L. actiniæ* D. V., parasitait, en Méditerranée, les deux Anémones *Anemonia sulcata* et *Actinia equina*. A Roscoff, au contraire, les *Actinia equina* sont toujours indemnes alors que les *Anemonia sulcata* portent fréquemment *L. actiniæ* : la comparaison d'exemplaires armoricains, méditerranéens et adriatiques de cette espèce laisse bien apparaître de petites différences morphologiques; mais il est impossible, tant qu'un matériel méditerranéen plus abondant n'aura pas été recueilli, de préciser s'il s'agit là de variations individuelles ou de l'indice d'une différenciation sub-spécifique. Il était en tout cas intéressant de tenter d'analyser le comportement biologique différent des populations bretonne et méditerranéenne de *L. actiniæ*.

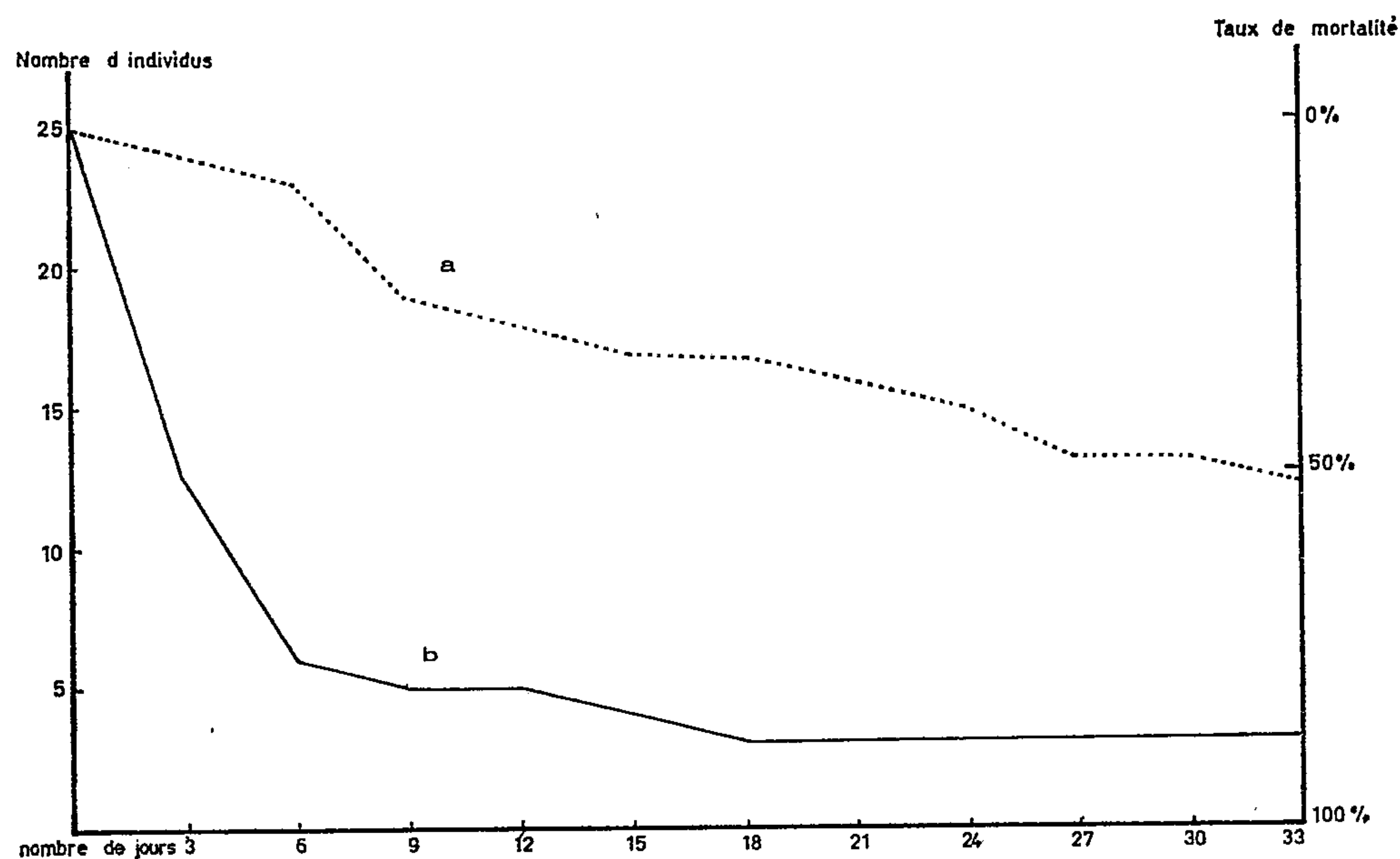
Étant donné la rareté du Copépode à Banyuls, les expériences n'ont porté jusqu'ici que sur des *L. actiniæ* de Roscoff mis en présence, à Roscoff ou à Banyuls, de l'une ou l'autre des deux espèces d'Anémones. Dans la suite de ce texte, je désignerai par *A. s.* les *Anemonia sulcata*, par *A. e.* les *Actinia equina*, par (R) ou (B) leur origine géographique : Roscoff ou Banyuls.

1° *Comportement de* L. actiniæ *sur* A. e. (R) *et* A. e. (B). — A quatre reprises, des lots de cinq *L. actiniæ* ont été mis en présence d'*A. e.* (R). Les Copépodes ne semblent nullement attirés par l'Anémone; s'ils tentent de se fixer sur un tentacule, ils sont immédiatement immobilisés et l'Actinie ne tarde pas à les ingérer. La même expérience, réalisée sur *A. e.* (B), conduit aux mêmes résultats. Les *L. actiniæ* de Roscoff sont donc totalement incapables de vivre sur *A. e.*

2° *Comportement des* L. actiniæ *sur* A. s. (R) *et* A. s. (B). — 12 expériences analogues ont été effectuées, les unes à Roscoff, les autres à Banyuls, avec deux lots de 25 *L. actiniæ* mis respectivement en présence de *A. s.* (R) et de *A. s.* (B). Elles ont porté, aussi bien à Roscoff qu'à Banyuls, sur des hôtes provenant des deux localités : l'homogénéité des résultats permet d'éliminer toute influence de la composition chimique de l'eau de mer, de sa salinité ou de sa température, et prouve que les Copépodes n'ont pas

subi de dommages physiologiques appréciables au cours de leur transport de Roscoff à Banyuls.

Le nombre de Copépodes qui survivent sur les Anémones a été régulièrement suivi pendant une durée maximale de 33 jours après le début de chaque expérience. Les courbes *a* et *b* (*figure*) représentent les résultats globaux obtenus pour *A. s.* (R) et *A. s.* (B) et montrent que les *L. actiniæ* de Roscoff sont incomparablement moins adaptés au semi-parasitisme sur *A. s.* (B) qu'à celui sur *A. s.* (R).



Mortalité de *Lichomolgus actiniæ* D. V.
mis en présence d'*Anemonia sulcata* de Roscoff (courbe *a*) et de Banyuls (courbe *b*).

En effet, dans les conditions expérimentales où je me suis placé, la durée moyenne de vie du parasite est de 22,48 jours sur *A. s.* (R) et de 6,52 jours seulement sur *A. s.* (B), nombres qui correspondent à une différence hautement significative. D'autre part, la différence régulière des taux de mortalité au cours des 18 premiers jours de mise en expérience [32 % sur *A. s.* (R), 88 % sur *A. s.* (B)] permet d'exclure toute influence de l'âge absolu des Copépodes utilisés. Cependant, quelques *L. actiniæ* de Roscoff (12 % environ) parviennent à s'adapter aux *Anemonia* de Banyuls.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux permet-il d'expliquer l'absence de *L. actiniæ* sur les *Actinia equina* de Roscoff et conduit-il à prouver l'existence de deux races physiologiques chez le Copépode ?

Le problème est en fait très complexe en raison, d'une part, des différences écologiques présentées par les *Actinia* de Roscoff et de Banyuls, d'autre part, de la présence de nématocystes venimeux sur les hôtes de *L. actiniæ*.

Les *A. equina* de Roscoff vivent à un niveau intercotidal très élevé; elles sont donc fréquemment et longuement émergées alors que les *A. equina* de Banyuls sont constamment immergées, ce qui offre des conditions beaucoup plus favorables à une infestation parasitaire par un Copépode.

Quant à la différence physiologique dont témoignent les *L. actiniæ* de Roscoff ou de Méditerranée, il faudrait, avant qu'on puisse l'attribuer à des causes génétiques, écarter l'hypothèse d'adaptations immunologiques différentes à des hôtes d'origines géographiques éloignées; les *Anemonia* de Banyuls apparaissent comme nettement plus urticantes que celles de Roscoff et l'on conçoit que, parmi les Copépodes immunisés vis-à-vis des *Anemonia* de Roscoff, un petit nombre seulement réussisse, en acquérant une immunité complémentaire, à survivre sur les Anémones de même espèce, mais sans doute de race différente, de Banyuls; la mort rapide de la plupart des Copépodes transportés sur les *A. s.* de Banyuls et la survie de presque tous les individus qui n'ont pas succombé au cours des six premiers jours d'expérience parlent en faveur de cette interprétation. Il n'est d'ailleurs pas exclu que les *L. actiniæ* de Roscoff ne constituent pas un matériel homogène au point de vue de leur immunité acquise. Il est enfin possible que les *L. actiniæ* de Banyuls, immunisés vis-à-vis des toxines particulièrement virulentes des *Anemonia* de Banyuls, puissent par là même résister aux toxines des *Actinia equina*; on comprendrait ainsi que le Copépode se rencontre sur les *Actinia* et les *Anemonia* en Méditerranée alors que sa forme armoricaine est tuée par les *Actinia* de Roscoff ou de Banyuls; mais cette interprétation implique que les toxines des nématocystes des deux espèces d'Anémones considérées ont des structures chimiques très voisines.

Les méthodes de recherche immunologique permettront seules de vérifier si les différences physiologiques entre les populations de la Manche et de la Méditerranée de *L. actiniæ* sont simplement acquises ou si elles résultent de la différenciation génétique de deux races géographiques.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) J. H. STOCK, *Crustaceana*, 1, part. 3, 1960, p. 218-257.

(2) A. DELLA VALLE, *Mitth. Zool. Stat. Neapel*, 2 (1), 1880, p. 83-106.

(3) C. CLAUS, *Arb. Zool. Inst. Univ. Wien*, n° 8, 1889, p. 327-370.

(*Laboratoire maritime de Luc-sur-Mer.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la différenciation de gonades greffées dans le cœlome extraembryonnaire chez la petite Roussette,* Scyliorhinus caniculus *L.* Note (*) de M. JEAN-JACQUES THIEBOLD, présentée par M. Robert Courrier.

La méthode décrite permet la différenciation des glandes génitales. Cette différenciation se fait conformément au sexe génétique de l'organe explanté, quel que soit le sexe de l'embryon hôte. Il n'y a pas d'interaction décelable entre deux explants gonadiques de sexe opposé greffés côte à côte.

Dans le cadre de travaux sur la différenciation sexuelle chez la petite Roussette, j'ai été amené à rechercher une méthode de travail qui permette d'étudier le comportement d'organes embryonnaires isolés. La technique exposée consiste à prélever sur un embryon des organes ou fragments d'organes et à les explanter dans le cœlome extraembryonnaire d'embryons hôtes. Je n'envisagerai ici que les cas de fragments gonadiques explantés avant ou après le stade de la différenciation sexuelle, isolément ou par couples dont chaque partenaire provient d'un embryon différent.

Une coupe dans la « membrane vitelline », perpendiculaire à la surface du vitellus chez un embryon mesurant de 25 à 30 mm (stade choisi pour les porte-greffes) montre, de l'extérieur vers l'intérieur, les structures suivantes : 1° Ectoderme formé de deux couches de cellules épithéliales aplaties; 2° Mésoderme comprenant une bande conjonctive externe dont noyaux et fibres sont orientés parallèlement à l'ectoderme, et le cœlome extraembryonnaire, de largeur très inégale, limité par ses feuillets somatopleural et splanchnopleural, tous deux très ténus; 3° Endoderme vitellin : une assise de grosses cellules à membrane épaissie appliquée contre le vitellus; 4° Syncytium vitellin et vitellus avec mérocytes et plaquettes vitellines. Sous le feuillet splanchnique du mésoderme se logent, de place en place, des vaisseaux sanguins de section variable qui repoussent l'endoderme sous-jacent dans le vitellus.

La greffe d'organes embryonnaires comporte deux phases :

— L'embryon donneur est extrait de sa coque pour être disséqué dans le liquide de Ringer. L'organe ou fragment d'organe à implanter est soigneusement sectionné à l'aide de couteaux à iridectomie, puis immergé dans le liquide physiologique.

— L'embryon hôte, mesurant de 25 à 30 mm, est à son tour extrait de sa coque puis placé dans une petite cuve sèche à fond de paraffine. Une courte et légère incision est pratiquée à la surface de la boule vitelline,

à proximité d'un gros vaisseau sanguin. Le logement du greffon est préparé par délamination des deux feuillets limitant le cœlome à l'aide d'une palette de verre. Le fragment à greffer est alors déposé tout près de l'inci-

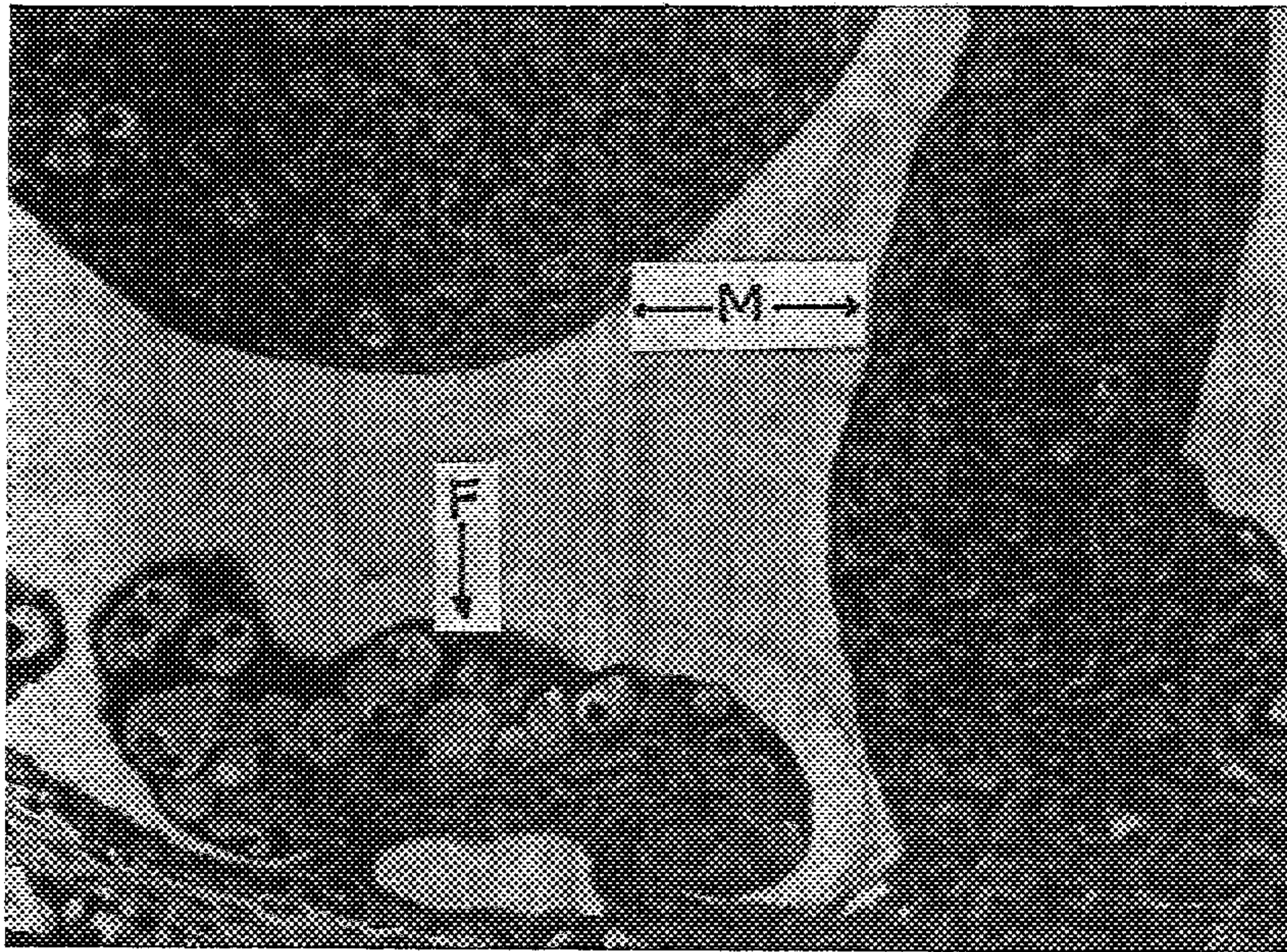


Fig. 1.

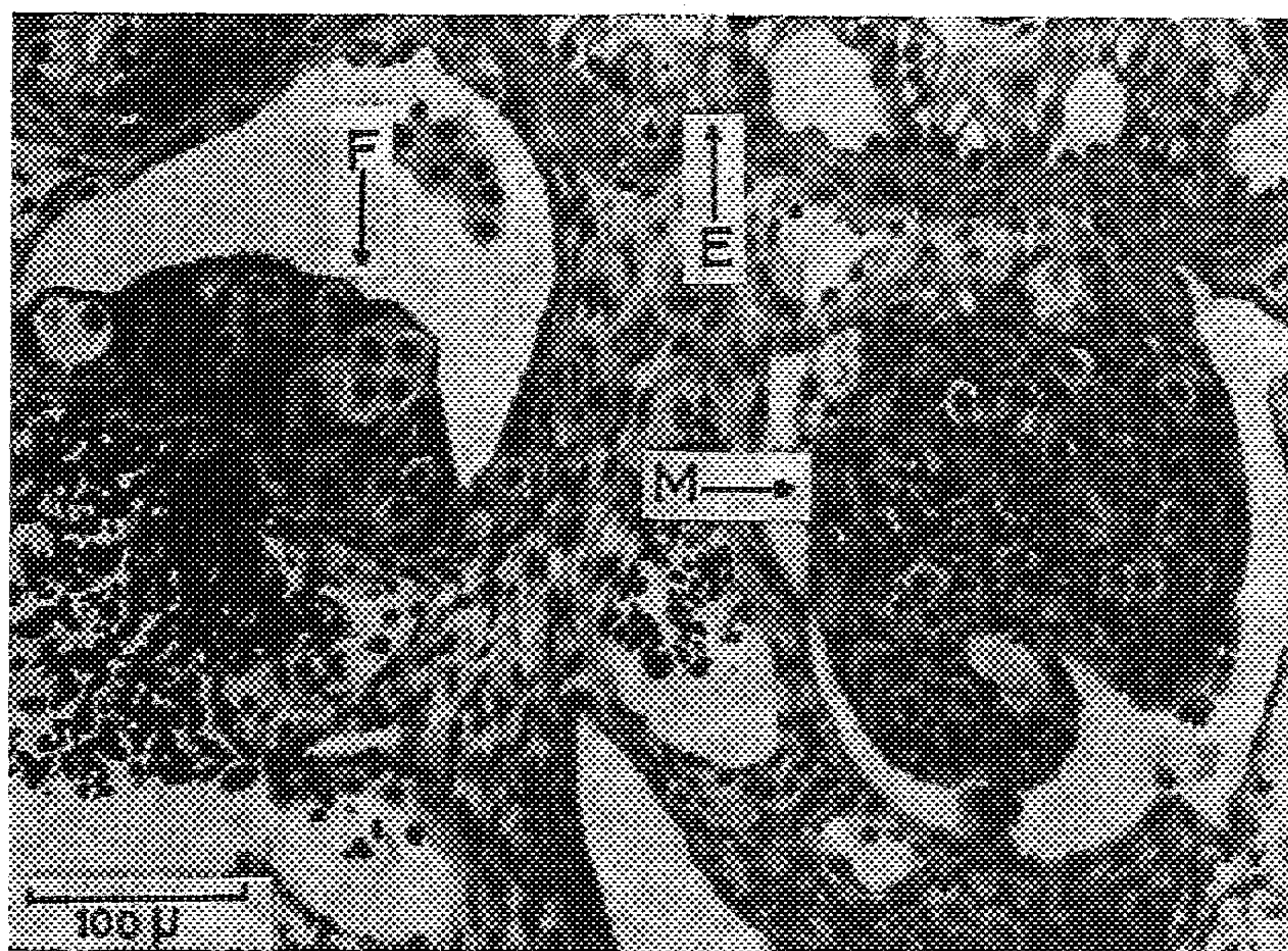


Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Deux aspects d'association hétérosexuelle de gonades greffées avant le stade de la différenciation sexuelle. Durée de l'implantation : 85 jours (*fig.* 1), 74 jours (*fig.* 2).

E, Endoderme vitellin; F, gonade femelle; M, gonade mâle.

sion dans une goutte de liquide de Ringer pour être poussé dans son logement au moyen d'un crochet de verre fumé de forme appropriée. Son orientation est soigneusement notée, les vaisseaux sanguins servant de repères. L'embryon est alors maintenu en élevage en dehors de l'oothèque, il sera sacrifié un mois ou davantage après l'intervention. Toutes les opérations que nous venons d'indiquer sont faites dans les meilleures conditions de stérilité.

La première question que je m'étais posée était de savoir quelle serait la destinée d'un fragment de gonade prélevé avant le stade de la différenciation sexuelle et ainsi greffé dans le cœlome extraembryonnaire d'un embryon hôte au début de sa différenciation. Il ressort des expériences réalisées dans ce sens qu'un fragment gonadique explanté évolue selon son sexe génétique, la différenciation se réalisant pour l'explant dans les conditions que l'on connaît pour l'organe en place et sans que le sexe de l'hôte n'oriente cette évolution en quelque manière que ce soit.

Une deuxième série d'expériences a été réalisée dans le but d'étudier d'éventuelles interactions entre gonades de même âge.

Dans les associations hétérosexuelles que j'ai pu obtenir provenant de gonades greffées à un stade sexuellement indifférent, chaque partenaire montrait une différenciation normale, conforme à son sexe, en tous points comparable à celle d'organes homologues explantés par couples de même sexe ou isolément (*fig.* 1 et 2). Dans la plupart des cas, les deux organes, greffés côte à côte, étaient intimement soudés entre eux.

Les résultats sont analogues si l'on greffe côte à côte deux fragments gonadiques provenant d'embryons différenciés, de sexe opposé.

On rappellera à propos de ces expériences les actions morphogènes masculinisantes ou féminisantes des gonades embryonnaires mises en évidence dans les cas de Free-Martins spontanés [Mammifères ([1]), ([2]); Oiseaux ([3]), ([4])] ou expérimentaux [Amphibiens ([5]), ([6]), ([7])] de même que par les associations d'organes *in vitro* [Oiseaux ([8])] ou en greffes [Mammifères ([9]), ([10])].

L'absence d'interactions qui caractérise, telles que je les ai réalisées, les associations hétérosexuelles de gonades embryonnaires de Roussettes, paraît d'autant plus remarquable que les processus de la différenciation sexuelle de ce Sélacien s'apparentent fortement à ceux des Amphibiens et des Amniotes ([11]). Peut-être des combinaisons hétérosexuelles de gonades à des stades différents (gonade mâle différenciée + gonade femelle indifférenciée ou inversement) révèleront-elles l'antagonisme du couple corticomédullaire mis en lumière chez d'autres Vertébrés par les expériences évoquées ci-dessus.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) K. KELLER et J. TANDLER, *Wien. Tierärztl. Wschr.*, 3, 1916, p. 513-526.

(2) F. R. LILLIE, *J. exp. Zool.*, 23, 1917, p. 371-452.

(3) H. Lutz et Y. Lutz-Ostertag, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 135-147.
(4) J. V. Ruch, *Arch. Anat. Hist. Embr.*, 45, 1962, p. 61-129.
(5) R. K. Burns, *J. exp. Zool.*, 42, 1925, p. 31-90.
(6) E. Witschi, *Biol. Bull.*, 52, 1927, p. 136-147.
(7) R. R. Humphrey, *J. exp. Zool.*, 73, 1936, p. 1-21.
(8) Ét. Wolff et K. Haffen, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 41, 1952, p. 184-207.
(9) M. N. Macintyre, *Anat. Rec.*, 124, 1956, p. 27-45.
(10) M. N. Macintyre, L. Baker, Jr et J. W. Wykoff, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 48 *bis*, 1959, p. 141-153.
(11) J.-J. Thiebold, *Bull. biol. Fr. Belg.*, 88, 1954, p. 130-145.

(*Laboratoire de Zoologie et d'Embryologie expérimentale, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

PHYSIOLOGIE. — *Activité mitotique de la moelle osseuse chez le Rat privé de protéines alimentaires.* Note (*) de M. **Alexandre Aschkenasy** (¹), présentée par M. Robert Courrier.

L'index mitotique (après injection de colchicine) des cellules médullaires, notamment celui des érythroblastes présente, tout comme la réticulocytose sanguine, une chute brutale au début de l'inanition protidique, chute suivie d'une réascension à la phase avancée de ce régime. La remise des rats carencés à un régime équilibré provoque une multiplication du nombre des mitoses érythroblastiques au bout de 5 jours.

L'évolution de la réticulocytose sanguine [(²), (³)] et celle de l'incorporation du ^{59}Fe dans les érythrocytes (⁴) témoignent de la succession de deux stades au cours de l'inanition protidique du Rat : 1° inhibition; 2° réactivation partielle de l'érythropoïèse, cette dernière due à l'hémolyse. Ces conclusions sont confirmées par les changements de l'activité mitotique des érythroblastes médullaires.

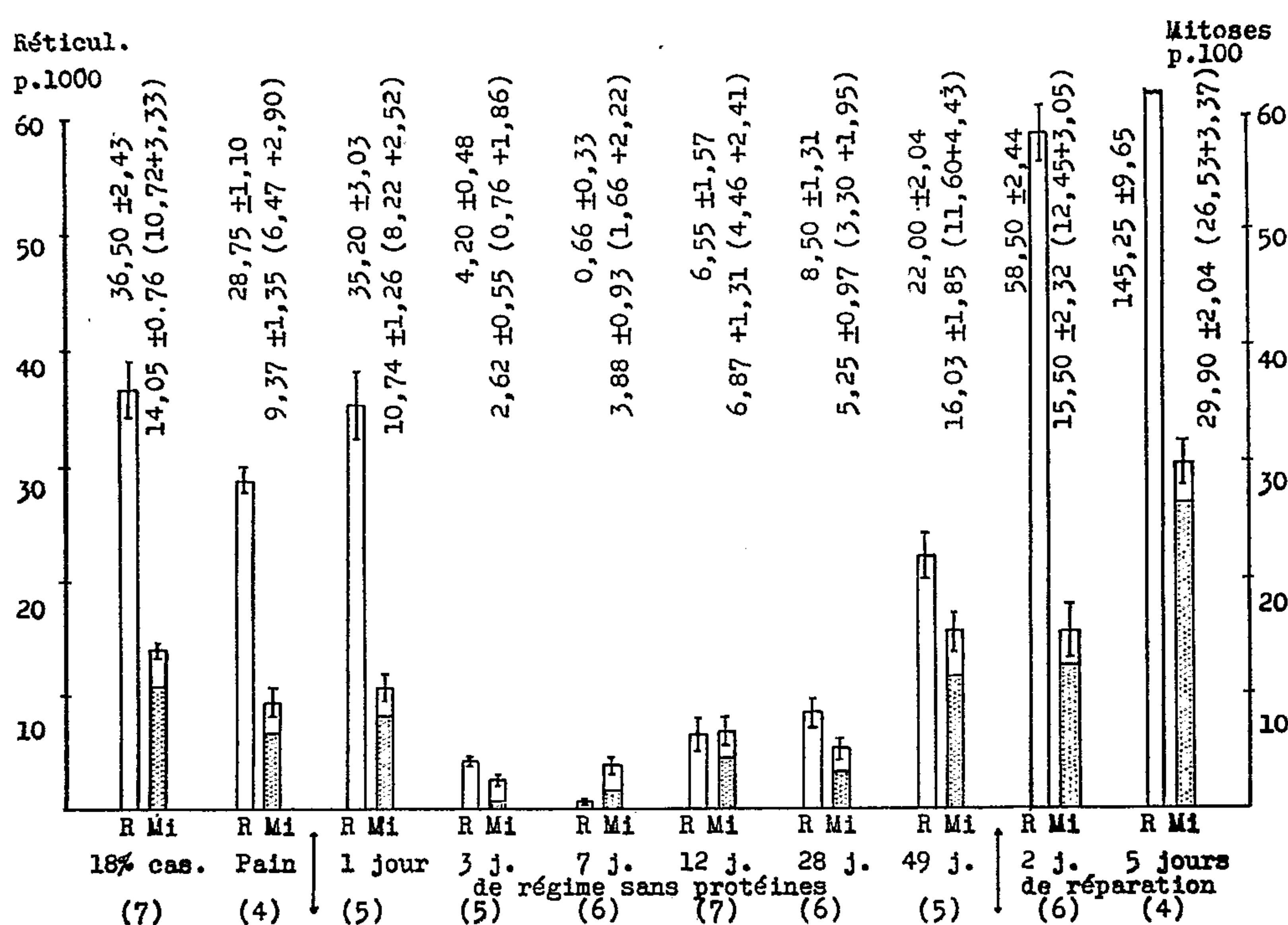
Technique expérimentale. — L'index mitotique (I. M.) (nombre de mitoses pour 100 cellules nucléées) est déterminé sur des frottis de moelle fémorale prélevée chez des rats anesthésiés à l'éther, 6 h après l'injection (sous-cutanée) de colchicine (1 mg/kg). On sait que cette substance bloque les mitoses au stade de métaphase et détermine ainsi une accumulation temporaire de ces dernières, ce qui facilite l'appréciation quantitative de l'activité mitotique. Les frottis humides sont fixés au méthanol absolu et colorés à l'hématéine-éosine, déshydratés et montés au baume. Les mitoses sont comptées (sur 1 000 à 3 000 cellules nucléées) séparément pour les érythroblastes et les cellules myéloïdes, mais les erreurs standard ne sont calculées que pour les moyennes des index mitotiques totaux. On détermine sur les mêmes rats les taux de réticulocytes sanguins juste avant l'injection de colchicine.

Tous ces examens sont pratiqués sur 55 rats mâles (Wistar) consanguins de poids initial de 200 g. Ces rats appartiennent à dix groupes de quatre à sept animaux, ayant préalablement reçu l'un des régimes suivants : I. régime à 18 % de caséine (³) pendant 15 jours; II. régime naturel ne comportant que du pain et des carottes, pendant le même délai; III-VIII. régime dépourvu de protéines (³) administré pendant un seul jour ou bien pendant 3, 7, 12, 28 ou 49 jours, tous les animaux ayant été soumis auparavant au régime équilibré I; IX et X. régime à 18 % de caséine administré pendant 2 ou 5 jours après une inanition protidique de 50 jours.

Résultats (*figure*). — L'I. M. total est fortement influencé par la teneur du régime en protéines : de $14{,}05 \pm 0{,}76$, avec 18 % de caséine, il descend à $9{,}37 \pm 1{,}35$ avec une alimentation pauvre en protéines (pain et carottes). D'autre part, il commence à baisser après un seul jour de privation complète

de protéines et atteint un niveau très bas (2,62 ± 0,55) après 3 jours déjà d'un tel régime. La chute de l'I. M. précède celle des taux de réticulocytes qui n'atteignent leur minimum qu'après 7 jours d'inanition protidique.

Après 12 et 28 jours du même régime, le nombre de mitoses demeure relativement réduit, mais dépasse néanmoins celui trouvé après 3 jours. Après 49 jours la réascension de l'I. M. est telle que celui-ci retrouve le niveau du régime équilibré. La réticulocytose sanguine augmente, elle aussi, notablement.



Réticulocytoses sanguines (R) et index mitotiques (Mi) de la moelle osseuse (après colchicine) ± Es chez des rats soumis à un régime synthétique à 18 % de caséine, un régime naturel pauvre (pain et carottes), un régime dépourvu de protéines de durée variable ou à un régime de réparation (18 % de caséine) instauré après 50 jours d'inanition protidique. La partie supérieure de chaque colonne de mitoses correspond aux myélocytes, la partie inférieure aux érythroblastes. *En bas* : nombres de rats.

Après 2 jours de réparation, I. M. total n'est pas plus élevé qu'après 49 jours d'inanition protidique, alors qu'on observe déjà un passage notable de réticulocytes dans le sang, annonçant la crise réticulocytaire caractéristique de la réparation. Ce n'est qu'après 5 jours que l'I.M. dépasse largement celui des rats normaux, au moment même où la décharge de réticulocytes est particulièrement prononcée.

Les différences de l'I. M. notées entre les dix groupes expérimentaux concernent beaucoup plus les érythroblastes que les myélocytes : la proportion de mitoses érythroblastiques pour 100 mitoses totales qui est de

76,3, avec 18 % de caséine tombe à 29 après 3 jours d'inanition protidique pour remonter à 72,3 après 49 jours de ce même régime. Après 2 jours de réparation, le pourcentage des mitoses érythroblastiques passe à 80,3 et atteint 88,7 après 5 jours.

Le fait que l'inhibition médullaire du début du régime carencé concerne principalement les mitoses des érythroblastes et non pas celles des myélocytes suggère que c'est surtout la réduction des oxydations tissulaires qui est responsable de cette inhibition ([3]), ceci probablement en supprimant la production d'érythropoïétine ([5]).

(*) Séance du 21 janvier 1963.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme Ginette Bouard.

([2]) A. Aschkenasy, *Le Sang*, 17, 1946, p. 34.

([3]) A. Aschkenasy, *Rev. franç. d'Ét. clin. biol.*, 6, 1961, p. 756.

([4]) A. Aschkenasy, *C. R. Soc. Biol.*, 24 novembre 1962 (sous presse).

([5]) A. Aschkenasy, *C. R. Soc. Biol.*, 27 octobre 1962 (sous presse).

(*Hôpital de la Pitié, Paris.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action des ganglions cérébroïdes sur la diapause et la régénération d'*Eophila dollfusi *Tétry. (Lumbricide).* Note (*) de M. **Alain Gallissian**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'ablation des ganglions cérébroïdes chez *Eophila dollfusi* déclenche à tout moment de la période d'activité, une diapause caractéristique, accompagnée dans plus de la moitié des cas, de l'apparition du pouvoir régénérateur caudal.

Eophila dollfusi présente normalement entre avril et juillet une diapause caractéristique, durant six semaines, au cours desquelles l'animal se tient immobile, noué sur lui-même dans une logette de terre. La diapause apparaît chez des individus maintenus en élevage dans des conditions constantes de température et d'humidité. L'état de diapause est corrélatif de l'apparition du pouvoir de régénération de la queue [1].

Ayant observé, dans quelques expériences d'excision répétée de l'extrémité antérieure du corps et de son régénérat chez des animaux actifs, la régénération de l'extrémité postérieure sans diapause, j'ai été conduit à étudier systématiquement l'influence des ganglions cérébroïdes sur la diapause et sur la régénération postérieure. Herlant-Meewis [2] a déjà montré que le cycle reproducteur d'*Eisenia fœtida* était sous la dépendance d'une neurosécrétion des ganglions cérébroïdes.

Après anesthésie dans de l'eau chloroformée à 1 °/₀₀ pendant 10 mn, un petit volet est pratiqué dans les téguments dorsaux du troisième segment. L'ablation porte, après section du collier, sur les ganglions et sur un ensemble postérieur de capillaires qui les irrigue. Après l'opération, le petit volet est rabattu et la cicatrisation s'effectue, sans qu'aucune suture soit nécessaire, dans un cristallisoir tapissé de papier filtre très humide pendant une semaine. Après ce délai, les vers sont replacés dans leur milieu normal.

L'ablation des ganglions cérébroïdes a été réalisée sur vingt individus, adultes et jeunes, récoltés en octobre et préalablement amputés de leur extrémité postérieure. Après cicatrisation, les opérés ont été conservés dans des conditions de température et d'humidité constantes et favorables à la vie active. Quelques jours après l'opération, tous les individus ont présenté l'enroulement caractéristique de la diapause. Vingt jours après l'opération, douze individus ont montré un régénérat postérieur normalement différencié. La diapause provoquée par ablation des ganglions cérébroïdes offre les mêmes caractères et la même durée que la diapause normale.

Des témoins n'ayant subi qu'une incision des téguments dorsaux dans la région du troisième segment sans ablation des ganglions cérébroïdes ont repris immédiatement leur activité sans présenter ni diapause, ni

régénération postérieure. Témoins et opérés étaient soumis à l'inanition pendant toute la durée de l'expérience.

La même ablation a été réalisée en août sur des individus récoltés en février-mars qui avaient été conservés et nourris au laboratoire dans des conditions de température et d'humidité constantes et avaient présenté une diapause « spontanée » ([1]) et une régénération postérieure à la fin du printemps. Sur dix individus, l'ablation des ganglions cérébroïdes a déclenché un enroulement caractéristique de la diapause chez six d'entre eux et une régénération postérieure chez quatre d'entre eux. L'ablation des ganglions cérébroïdes peut donc provoquer une nouvelle diapause avec ou sans régénération postérieure chez des individus qui n'ont terminé leur diapause normale que depuis un mois.

Ces résultats, en dissociant dans certains cas diapause et régénération postérieure, montrent que la diapause est une condition nécessaire du pouvoir régénérateur postérieur sans être une condition suffisante. Ils établissent, d'autre part, l'intervention des ganglions cérébroïdes dans le déterminisme de la diapause, vraisemblablement par un mécanisme neurosécrétoire. Une étude histologique est en cours pour vérifier l'hypothèse selon laquelle la diapause correspondrait à une période de rétention de la neurosécrétion cérébrale. D'après Herlant-Meewis ([2]), l'activité reproductrice serait liée chez *Eisenia fœtida* à l'émission d'un produit de neurosécrétion cérébral. Chez *Eophila dollfusi* la reproduction sexuée s'effectue durant la période d'activité et il est possible qu'activité et reproduction dépendent du même produit hormonal.

On sait ([1]) que, chez *Eophila dollfusi* comme chez les *Allolobophora* ([3]), la diapause peut être également provoquée en toute saison par dessiccation ménagée. L'arrêt de la neurosécrétion pourrait être provoqué par des stimulations nerveuses et un tel mécanisme neuro-humoral est susceptible d'intervenir également dans la diapause saisonnière « spontanée ».

(*) Séance du 21 janvier 1963.

([1]) M. Boulot et A. Gallissian, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3403.

([2]) H. Herlant-Meewis, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belgique*, 87, 1956-1957, p. 151-185.

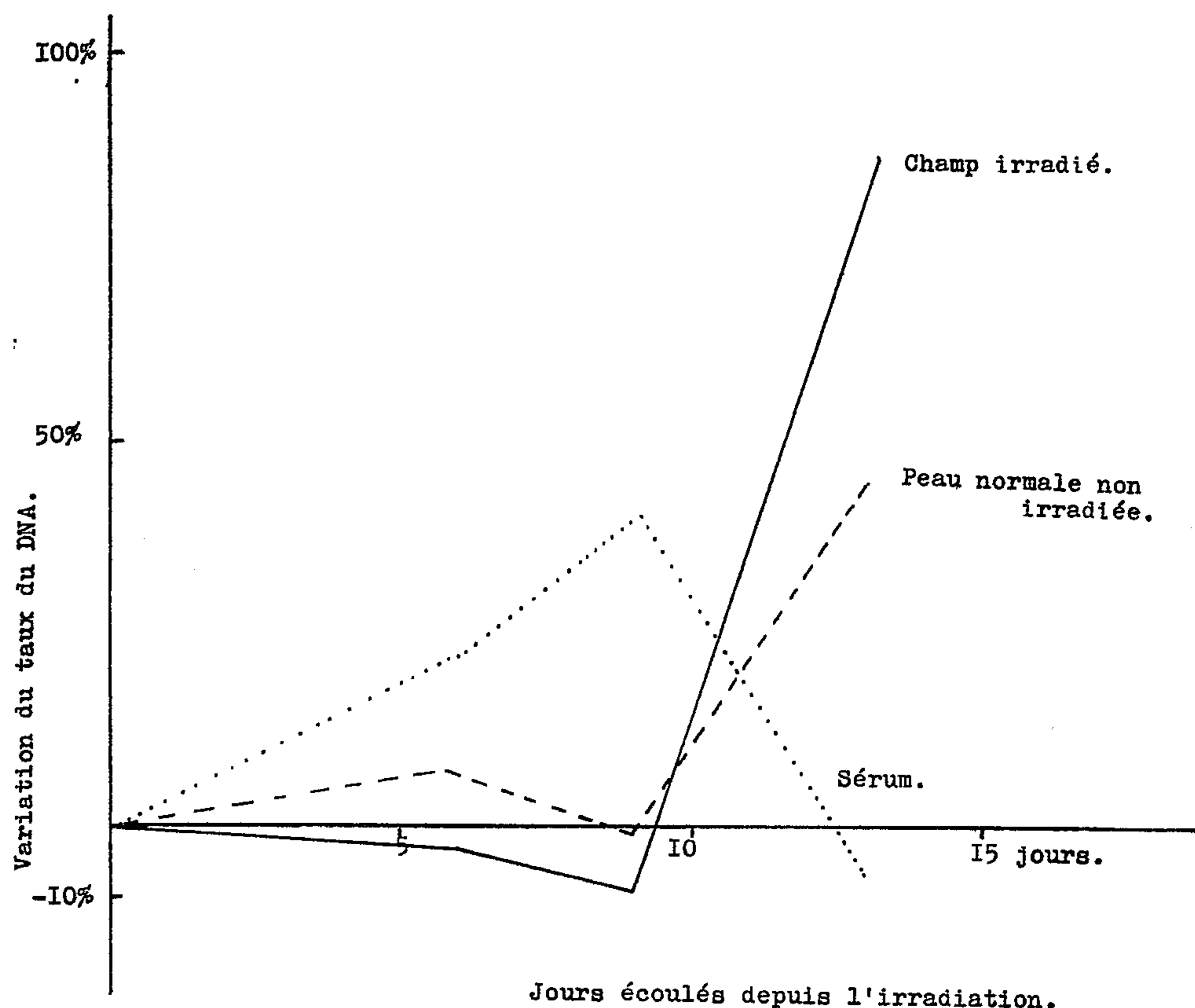
([3]) J. Michon, *Thèse*, Poitiers, 1954.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Marseille.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Intervention différée du DNA au cours de la restauration d'une radionécrose.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur**, Mlle **Liliane Catinot** et Mme **Annick de Vomécourt**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Après une latence d'une dizaine de jours consécutive à une irradiation cutanée localisée entraînant la nécrose, le taux du DNA augmente dans tout le tissu homologue non irradié. L'irradiation locale exerce donc un effet général sur l'ensemble de la peau.

La différence fondamentale entre une plaie expérimentale de la peau et une radionécrose cutanée consiste dans l'activité de la réparation et de la synthèse protéique, immédiate dans le premier cas et nulle pendant les premiers jours de la radionécrose. Tandis que, pendant la cicatrisation de la plaie, le taux du DNA augmente immédiatement ([1]), ce taux reste inchangé pendant la dizaine de jours consécutifs à une irradiation locale, où l'on ne constate aucune réparation.



Dosage du DNA après administration de 3 500 r sur un champ cutané de 2 cm de diamètre : dans le sérum ......; dans le champ irradié ———; dans la peau normale non irradiée -----.

Après cette latence, le DNA intervient dans la restauration de la radionécrose, mais avec des modalités très particulières qui résultent du délabrement du tissu irradié, probablement par suite de la radiodestruction de sa désoxyribonucléase.

L'expérience sur le tissu radionécrosé est faite dans des conditions analogues à celles indiquées précédemment à propos de la cicatrisation d'une plaie expérimentale. Après administration de 3 500 r sur un champ cutané circulaire d'un diamètre égal à 2 cm, le DNA est dosé dans le sérum, dans le champ irradié et dans le tissu cutané non irradié (courbe). Ces dosages sont effectués pendant les douze premiers jours consécutifs à l'irradiation, c'est-à-dire tant que la plage nécrosée n'a pas été éliminée.

1. Pendant les huit premiers jours, le sérum transporte une quantité considérable de DNA, tandis que ce taux est en diminution dans le champ irradié et dans le tissu normal. Ce fait peut être attribué à la radiodestruction de la désoxyribonucléase, libérant le DNA sous une forme incapable d'alerter la synthèse de produits de restauration dans la peau non irradiée.

2. Après cette latence, l'allure de la restauration peut être superposée à celle d'une cicatrisation quelconque et s'accompagne de la synthèse du DNA dans le tissu homologue intact et de son accumulation dans le champ nécrosé. Il apparaît ainsi que : 1° le sérum transporte l'agent qui constitue un facteur de restauration; 2° comme dans la réparation d'une plaie expérimentale, les augmentations du DNA dans la peau normale et dans le champ irradié sont parallèles et simultanées; 3° la peau non irradiée participe activement à la restauration.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1030.

HISTOCHIMIE. — *Activité cholinestérasique dans les glomérules de Malpighi, chez quelques Mammifères* (Muridæ, Microtidæ, Cricetidæ, Gerbillidæ, Caviidæ, Leporidæ). Note (*) de Mlle **Lucie Arvy**, présentée par M. Robert Courrier.

Les activités butyryl et acétylcholinestérasiques permettent de révéler électivement les glomérules de Malpighi, chez *Rattus norvegicus* (Erxleben), *Mus musculus* L., *Apodemus sylvaticus* (L.), *Microtus arvalis* (Pallas), *Cleithronomys glareolus* (Schreber), *Mesocricetus cricetus* (L.) var. *albinus*, *Meriones crassus* Sundevall, *Cavia porcellus* L. et *Oryctolagus cuniculus* L.

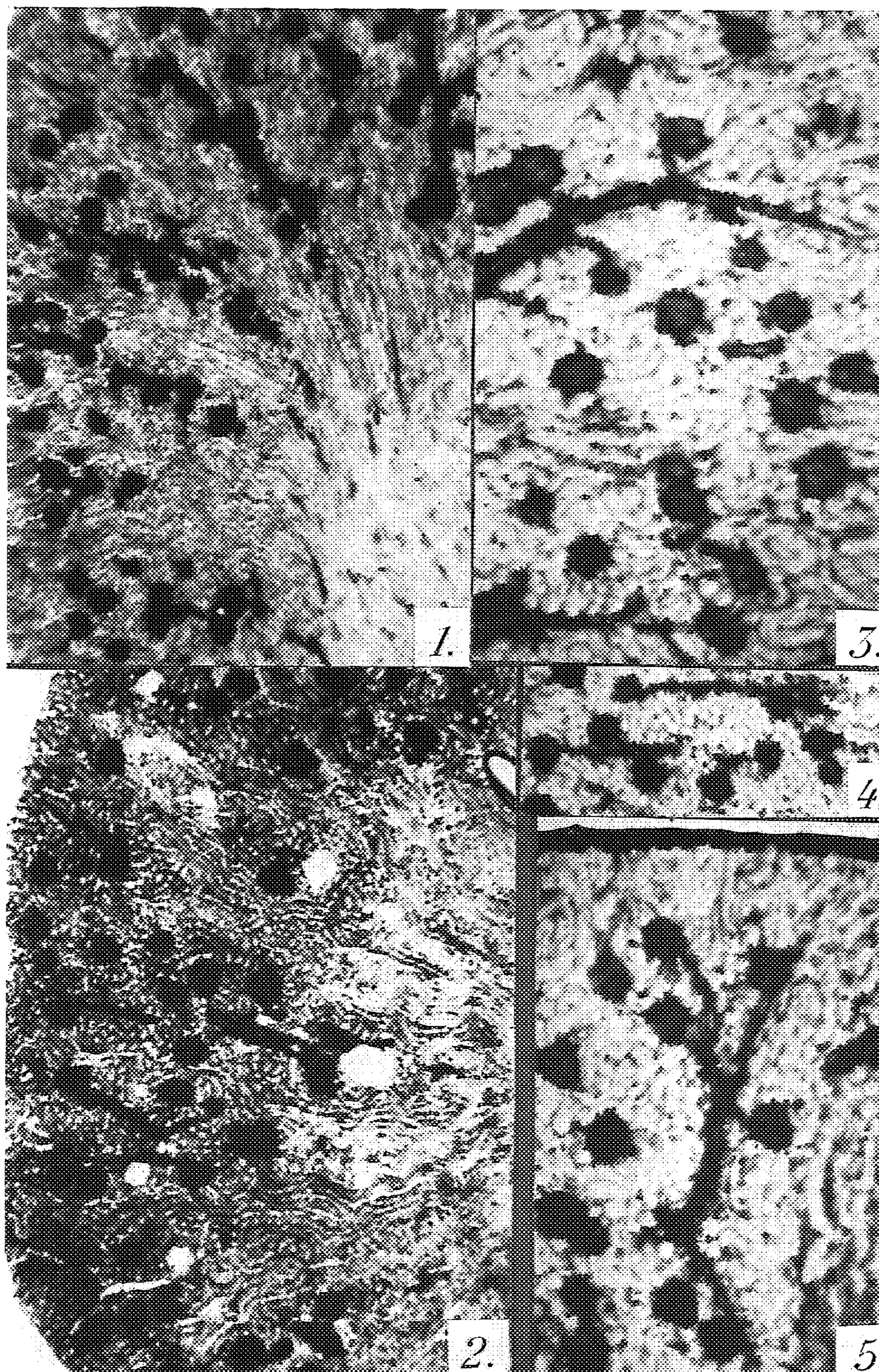
L'innervation rénale est l'une des moins bien connues; d'importants traités, même récents (1) ne lui font aucune place et il est couramment admis que le système nerveux rénal n'a qu'un rôle minime, puisque de nombreuses dénervations et transplantations ne se sont accompagnées d'aucune modification de l'excrétion urinaire. Cependant, les physiopathologistes ont accumulé de nombreuses données prouvant indirectement l'intervention du « système neurovégétatif » [(2), (3)] dans le fonctionnement rénal et de nombreux chercheurs depuis Ludwig (4), ont perçu la nécessité d'un système régulateur, conçu comme « une housse neuromusculaire » (5), un « appareil neuromyoartériel juxtaglomérulaire » (6) un « *Polkissen* » (7), inféodé aux systèmes sympathique et parasympathique.

Les recherches biochimiques ne permettaient guère de soupçonner l'existence de fibres cholinergiques, car le rein est très peu actif sur les esters de choline (8).

Cependant, lorsqu'on soumet des coupes de rein (faites au microtome à congélation, soit à frais, soit après une courte fixation par le formol à 10 % neutre et froid), à un bain convenable (9), contenant de l'acétylthiocholine cuprique, on obtient les résultats figurés en 1-5; il existe donc des fibres prévasculaires, se terminant en réseau au niveau des glomérules de Malpighi; un même faisceau de fibres se répartit entre plusieurs glomérules (*fig.* 3, 4, 5); le nombre et le mode de groupement des glomérules dépendant d'un paquet de fibres douées d'activité acétylcholinestérasique varie avec les genres; groupés, plus ou moins, en épi, chez le Cobaye, le Hamster, le Mulot, le Rat et la Souris, les glomérules sont groupés en bouquet chez les Campagnols (*Microtus* et *Cleithronomys*) et chez le Mérion. L'innervation de groupes de glomérules par des fibres différentes permet de comprendre le fonctionnement intermittent des glomérules.

Explication de la planche.

Activité acétylcholinestérasique dans les glomérules de Malpighi.
1, Hamster ♂; 2, Hamster ♀; 3, 4, 5, Ratte.





L'existence de fines fibres pourvues d'activité cholinestérasiques au niveau des glomérules de Malpighi semble donc être tout à fait générale; j'ai décrit de telles fibres chez les *Cervidæ* (10) et chez *Varanus niloticus* (9); je les ai vues chez le Veau (*Bos taurus*) et chez *Ciconia ciconia*.

Les fibres douées d'activité cholinestérasiques semblent étroitement impliquées dans le fonctionnement rénal; leur activité enzymatique disparaît chez la Lapine surrénalectomisée, comme elle disparaît chez le Rat et le Cobaye traités par l'éthylène-glycol, facteur d'oxalémie et de calcinose rénale (11).

Les plus récentes des recherches faites au microscope électronique accordent une place à des terminaisons intraglomérulaires des cellules de la *media* de l'artériole afférente; cette identification des énigmatiques « tissu intercapillaire » de Policard et coll. (12) et des « cellules interluminaires » de Kurtz et coll. (13) est vraisemblable; cependant, il n'est pas douteux que des fibrilles nerveuses douées d'activité cholinestérasique pénètrent également dans les glomérules de Malpighi où elles s'épuisent. La localisation au microscope électronique de l'activité cholinestérasique devrait permettre d'établir sans ambiguïté leur répartition.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) F. Reubi, *Néphrologie clinique*, Masson, Paris, 1961, p. 877.

(2) J. Hamburger, *Physiologie de l'innervation rénale*, Masson, Paris, 1936, p. 182.

(3) J. Reilly, A. Compagnon, A. Laporte et H. du Buit, *Le rôle du système nerveux en pathologie rénale*, Masson, Paris, 1942, p. 112.

(4) C. Ludwig, *Hdb. der Physiologie*, 2, 1844, p. 628.

(5) Ch. Oberling, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1200; *Ann. Anat. path.*, 5, 1960, p. 441-474.

(6) N. Goormaghtigh, *Arch. Biol.*, 43, 1932, p. 575-591.

(7) K. W. Zimmermann, *Z. mikr. Anat. Forsch.*, 32, 1932, p. 176-278.

(8) K. B. Augustinsson, *Acta physiol. scand.*, 15, 1948, suppl. 52, p. 182.

(9) L. Arvy, *C. R. Soc. Biol.*, 1962 (sous presse).

(10) L. Arvy, G. Rucart et G. Racine, *Laval méd.*, 33, 1962, p. 723.

(11) P. Tanret, J. Thomas, E. Thomas et F. Cottenot, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1285.

(12) A. Policard, A. Collet et L. Giltaire-Ralyte, *Arch. Anat. micr.*, 44, 1955, p. 2.

(13) S. M. Kurtz et J. F. A. Mac Manus, *Amer. J. Heart.*, 58, 1959, p. 357.

(*Laboratoire de Physiologie du C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE MICROBIENNE. — *Recherches préliminaires sur la synthèse de la vitamine* B_{12} *et autres vitamines du groupe* B *par une bactérie isolée du fromage.* Note (*) de Mme **Rosalie Karlin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nos recherches antérieures sur l'évolution de la teneur en vitamines des fromages au cours de la fabrication, de la maturation et de la conservation [(1), (2), (3)] nous ont amenée à étudier de plus près le rôle de certaines bactéries dans l'enrichissement vitaminique de ces produits.

Parmi les différents microorganismes isolés au cours de ces recherches, une bactérie chromogène jaune a particulièrement retenu notre attention.

Cette bactérie — bâtonnet mobile, gram-négatif — identifiée sur notre demande par J. Brisou (4) comme une nouvelle espèce d'empedobacter, est capable de se multiplier sur un milieu minéral très simple, contenant du sulfate d'ammonium, du sulfate mono et bipotassique et du sulfate de magnésium, ajusté à pH 6,8-6,9 et additionné de glucose.

Ce microorganisme fait la synthèse de différentes vitamines du groupe B qui diffusent partiellement dans le milieu et s'accumulent surtout dans les cellules.

Nous avons dosé ces vitamines libres et combinées, par des méthodes microbiologiques, après 24, 48, 72 et 168 h, d'une part dans le milieu de culture, et d'autre part dans les cellules préalablement séchées et pesées, et soumises ensuite aux procédés classiques de libération et d'extraction.

Le rendement vitaminique total en solution et dans les cellules est, en moyenne, après 48 h et par litre de milieu, de 33 μg de B_1, 135 μg de B_2, 331 μg d'acide nicotinique, 282 μg d'acide pantothénique, 0,17 μg de biotine, 119 μg de B_6, 7,6 μg d'acide folique, 1,6 μg d'acide folinique et 4,17 μg de vitamine B_{12}.

Après 96 h la synthèse totale des différentes vitamines augmente généralement et l'on trouve des valeurs environ deux fois plus fortes.

Mais, ce qui présente surtout un grand intérêt, ce sont les résultats obtenus pour la vitamine B_{12}.

On constate que d'addition au milieu de culture du cobalt et d'un précurseur de la vitamine B_{12} — le 5.6-diméthylbenzimidazole — augmente considérablement la synthèse de cette vitamine; le taux de B_{12} atteint après 48 h, 9,6 μg par litre de milieu, passe à 27 μg/l après 96 h, et à 57 μg/l après 168 h.

Des expériences en cours semblent montrer que la neutralisation du milieu de culture par des additions successives de petites quantités d'une solution saturée de carbonate de sodium et de petites quantités de glucose,

permet de prolonger le temps de culture (15 à 21 jours) et d'augmenter sensiblement le rendement en vitamine B_{12}.

Le microorganisme test employé pour le dosage de la vitamine B_{12} étant le *Lactobacillus Leichmannii* A. T. C. C. 7830, des contrôles de désoxyribosides ont été effectués pour chaque dosage; ces contrôles ont confirmé qu'il s'agit effectivement de la vitamine B_{12}.

Or, de nombreuses recherches effectuées au cours de ces dernières années sur des oiseaux et des animaux domestiques ont montré que l'enrichissement de la ration alimentaire en vitamine B_{12} augmente le rendement de l'élevage de 25 à 30 % environ.

En plus de son rôle hématopoïétique et de son intervention dans la biosynthèse de certains acides aminés dans les transméthylations et dans la formation des protéines et des oses, la vitamine B_{12} serait un puissant facteur de l'utilisation des protéines végétales par l'organisme des animaux.

C'est pourquoi nous avons envisagé la possibilité de l'emploi de l'empedobacter en question pour l'enrichissement en vitamine B_{12} et autres vitamines du groupe B des sous-produits de l'Industrie laitière destinés à l'alimentation des animaux.

Cultivé sur le petit lait ou sur le lait en poudre reconstitué, ce microorganisme synthétise également toutes les vitamines du groupe B; la teneur en B_{12} dans les cultures additionnées de cobalt et de diméthylbenzimidazole a atteint dans les essais préliminaires, après 72 h, 70 μg/l.

La culture de l'empedobacter semble pouvoir être utilisée comme une source peu coûteuse de la vitamine B_{12} et autres vitamines du groupe B, pour l'alimentation des animaux domestiques.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) R. KARLIN, *Int. Z. Vitaminforsch.*, 31, nº 2, 1961, p. 176-184.

(2) R. KARLIN, *Int. Z. Vitaminforsch.*, 31, 1961, p. 326.

(3) R. KARLIN, *Annales de la nutrition et de l'alimentation*, 15, nº 5, 1961, p. 103-158.

(4) Communication personnelle.

(*Institut Pasteur de Lyon et C. N. R. S.*)

IMMUNOLOGIE. — *Hétérogénéité des anticorps anti-acide ribonucléique.*
Note (*) de MM. **Emanoil Barbu** et **Jean-Pierre Dandeu**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Des différences de spécificité parmi les anticorps anti-RNA, présents dans un sérum antiribosomes bactériens, sont mises en évidence.

Les anticorps anti-RNA, contenus dans les sérums antiribosomes, peuvent faire précipiter non seulement le RNA des ribosomes ayant servi à l'immunisation, mais également d'autres RNA d'origines les plus diverses, y compris le RNA extrait à partir du foie de l'animal duquel provient l'antisérum [(1), (2)]. Ils précipitent même l'acide polyadénylique de synthèse (« Poly A ») (2).

Les expériences que nous présentons ici permettent de mettre en évidence des différences de réactivité entre les anticorps anti-RNA d'un antisérum.

L'antisérum utilisé a été obtenu après inoculation, par voie intraveineuse, chez le Cheval, de 1,3 g de ribosomes, préparés à partir de *Proteus vulgaris* et répartis en doses de 10 à 30 mg.

Un échantillon de cet antisérum a été épuisé par le « Poly A », puis traité par la bentonite pour éliminer la ribonucléase du sérum (antisérum épuisé par « Poly A »), ceci est nécessaire car certains autres polynucléotides sont très sensibles à l'action de cette enzyme, même à + 4°C. Les précipités spécifiques obtenus au cours de l'épuisement de l'antisérum par le « Poly A » ont été lavés puis remis en suspension dans une solution molaire de $MgCl_2$. Les anticorps qui, dans ces conditions, passent en solution sont utilisés après dialyse contre une solution de NaCl 0,14 M tamponnée à pH 7,5 (anticorps anti-« Poly A »).

Le RNA a été extrait à partir de cellules d'ascite de Rat par la méthode au phénol en présence de bentonite. L'acide polyuridylique (« Poly U ») nous a été donné par Mme Grunberg-Manago. Les acides polyadénylique (« Poly A ») et polycytidylique (« Poly C ») proviennent de Miles Chemical Company U. S. A.

Le tableau I résume les résultats obtenus lorsqu'on ajoute à l'antisérum total ou fractionné des quantités variables de RNA ou de polynucléotides. Parmi les constatations qu'on peut faire, la principale est que l'antisérum épuisé par le « Poly A » contient encore par millilitre, 1,3 mg d'anticorps capables de précipiter le « Poly U ». Le fait que ces anticorps ne réagissent pas avec le « Poly A » montre qu'ils sont très différents de ceux éliminés du sérum total par précipitation avec le « Poly A ». Cependant ils précipitent le RNA d'ascite à 100 % mais dans ce dernier cas, le rapport anticorps/antigènes des précipités spécifiques est plus

TABLEAU I.

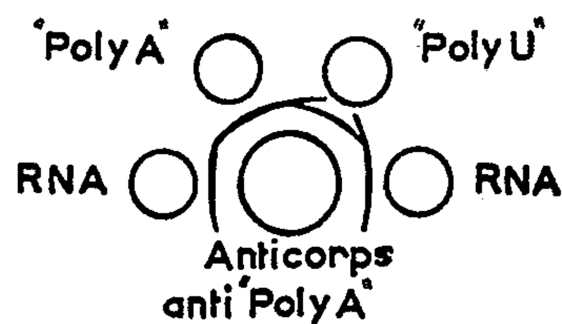
Constitution des précipités spécifiques pour 1 ml *d'antisérum.*

Antisérums.	Antigènes.	µg d'antigène ajouté par millilitre d'antisérum.	µg d'anticorps dans le précipité spécifique.	Pourcentage d'antigène précipité.	µg anticorps / µg antigène.
Antisérum total.	RNA d'ascite	13,5	440	85	38
		29,5	692	70	34
		52,0	840	62	26
		103,5	856	38	22
		207,0	816	24	18
	« Poly A »	20	310	90	17
		40	360	89	10
		81	390	60	8
		163	410	31	8
		326	400	16	7,5
Antisérum épuisé par « Poly A ».	RNA d'ascite	25	88	100	3
		49	78	69	2,5
		97	23	13	2
		390	5	0,5	3
	« Poly U »	32,5	169	66	8
		70	363	61	9
		140	628	52	9
		280	1053	40	9,5
		560	1352	37	9
Anticorps anti-« Poly A » (860 µg protéines par millilitre).	RNA d'ascite	28	336	100	12
		88	480	88	6
		176	448	65	4
		354	240	25	3
	« Poly A »	28	351	100	12
		109	384	48	7
		218	400	25	7
		436	431	12	8
	« Poly U »	18	152	44	19
		36	224	27	22
		146	464	21	15
		292	480	14	9
	« Poly C »	16	81	47	10
		32	85	34	8
		133	121	12	7,5
		266	137	8	7

faible que celui des précipités obtenus avec le « Poly U ». Le RNA d'ascite contiendrait donc relativement peu de sites capables de fixer ces anticorps.

Les anticorps anti-« Poly A » se comportent tout à fait différemment : ils réagissent non seulement avec le « Poly A » mais également avec le « Poly U », le « Poly C », ainsi qu'avec le RNA d'ascite. Toutefois, il semble bien que la nature des bases liées à la chaîne polyribosephosphate inter-

vient dans les réactions de ces anticorps. En effet, d'une part, on remarque des différences quantitatives dans les courbes de précipitation obtenues avec les divers polynucléotides, et d'autre part, des expériences de diffusion en gélose (*figure*) font ressortir des différences de spécificité parmi ces anticorps : le « Poly U » ne présente qu'une communauté antigénique partielle avec le « Poly A » ou avec le RNA d'ascite, tandis que le RNA d'ascite et le « Poly A » présentent une réaction d'identité par rapport à ces anticorps.



L'existence d'anticorps anti-RNA de réactivités différentes pose de nombreux problèmes : quelle est la spécificité de chaque type d'anticorps ? C'est-à-dire quel est le nombre et la nature des nucléotides du site antigénique correspondant à chaque anticorps ? La réaction de chacun de ces anticorps est-elle limitée aux séquences nucléotidiques correspondantes ou bien des réactions croisées peuvent-elles se produire ?

D'après nos résultats, les anticorps anti-« Poly A » présentent des réactions croisées, ils réagissent avec le « Poly A », le « Poly U » et le « Poly C », tandis que le sérum épuisé par le « Poly A » semble avoir une spécificité plus stricte car il ne réagit qu'avec le « Poly U ».

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) E. Barbu et J. Panijel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1382.

(2) E. Barbu et J. Panijel, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3157.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Altérations pathologiques et biochimiques, modifications immunologiques déterminées chez le Lapin par injections répétées de papaïne.* Note (*) de MM. Jean Claude Morard, Bernard N. Halpern et Ladislas Robert, présentée par M. Robert Courrier.

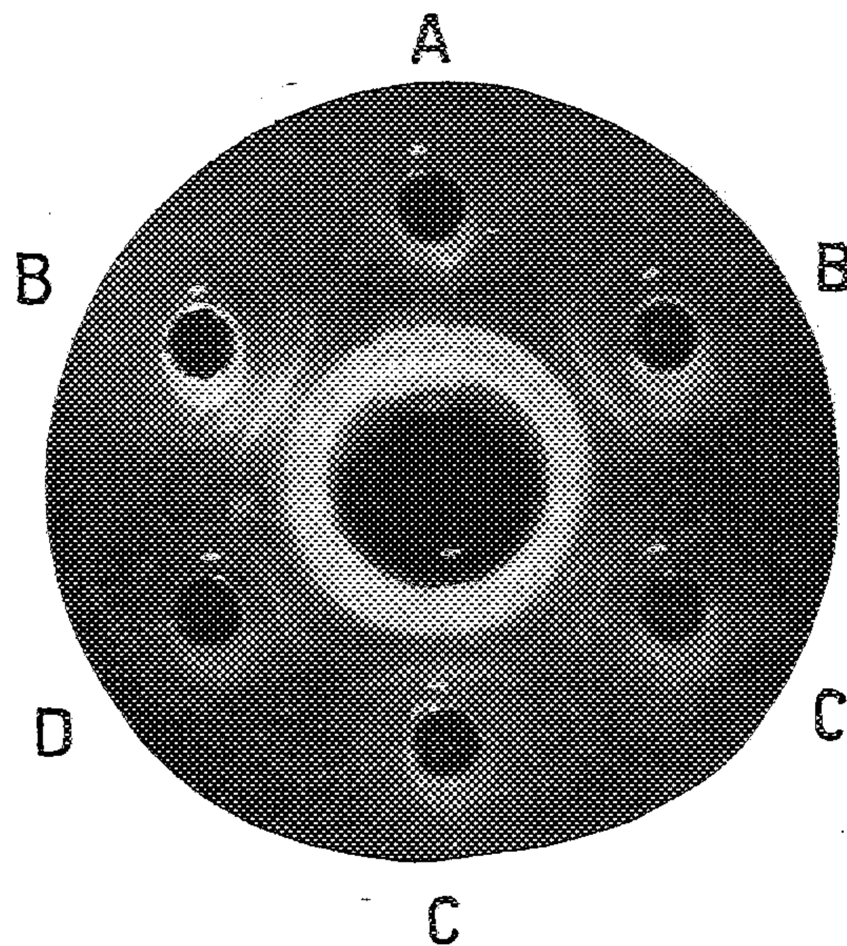
L'injection intraveineuse de papaïne brute, répétée à la dose de 30 mg/kg tous les quatre jours, pendant huit semaines, provoque chez le jeune Lapin les effets pathologiques suivants : déplétion persistante du cartilage et du tissu conjonctif en mucopolysaccharides acides (MPA); disparition progressive des structures de la médullaire rénale positives au bleu alcian (MPA) et au réactif de Schiff (« glycoprotéines »); augmentation de la teneur en MPA de l'épithélium glomérulaire; apparition d'une glomérulonéphrite endomembraneuse grave. L'élévation du taux sérique des glycoprotéines et des mucopolysaccharides acides persiste durant l'expérience. En milieu gélifié, on observe l'apparition de lignes de précipitation, lorsque le sérum de l'animal traité diffuse en face de divers antigènes homologues tels que : extrait de membranes basales de glomérules normaux, extrait de papilles rénales, sérum de lapin enrichi en glycoprotéines par trois injections de papaïne.

On connaît les effets d'une dose unique de papaïne brute (10 mg/kg) injectée par voie intraveineuse au jeune Lapin [(1), (2)]. Ils consistent en une fonte rapide de la matrice mucopolysaccharidique des cartilages (« oreilles de basset »), une augmentation du taux sérique des mucopolysaccharides acides (3) et des glycoprotéines, en particulier de l'haptoglobine (4). Le processus, qui est réversible, s'atténue dès le 3e jour suivant l'injection.

Les résultats que nous rapportons dans cette Note indiquent que l'administration *prolongée* de papaïne est susceptible d'entraîner, chez le Lapin, des modifications histologiques et biochimiques durables et des perturbations humorales pouvant être responsables de phénomènes immunopathologiques.

Méthodes. — Les expériences ont été effectuées chez le Lapin jeune (800 g). Nous avons injecté, dans la veine marginale de l'oreille, de la papaïne brute (Prolabo), en solution de NaCl à 9 g $^0/_{00}$, à la dose de 20 à 30 mg/kg. Les injections ont été répétées tous les quatre jours, pendant quatre à huit semaines. Le sang a été prélevé à l'oreille, à divers intervalles de l'expérience, mais toujours plus de 48 h après administration de papaïne. Le cholestérol sérique a été dosé selon la méthode de Grigaut; la protéinurie par néphélométrie, après précipitation trichloracétique. Les mucopolysaccharides acides (MPA) et les glycoprotéines du sérum ont été dosés après précipitation des protéines (30 vol d'éthanol), suivant les méthodes au carbazol et à l'acide sulfurique-cystéine (PCY 1) de Dische (5). Les prélèvements tissulaires ont été fixés dans le formol tamponné de Lillie (6) et colorés à l'hématoxyline-éosine, au bleu alcian et par le réactif de Schiff après oxydation à l'acide periodique (PAS), selon Mc Manus et Mowry (7). Les anticorps sériques précipitants ont été recherchés chez huit animaux,

après six ou huit semaines de traitement, selon la technique d'Ouchterlony. Outre la papaïne, les antigènes utilisés ont été les suivants : 1° sérum de lapin normal; 2° sérum de lapin enrichi en glycoprotéines par trois injections de papaïne; 3° extrait de papille rénale de lapin normal, préparé dans un tampon tris-citrate (pH 8,0, 1 M) en $CaCl_2$, selon la méthode antérieurement décrite (8). L'extrait est débarrassé du collagène soluble par dialyse contre de l'eau distillée; 4° extrait de basales glomérulaires de lapin normal, préparé suivant une technique originale (9). Dans une série d'expériences similaires, nous avons eu soin d'épuiser, au préalable, les anticorps anti-papaïne du sérum de l'animal traité, par contacts répétés, à 4°C, entre ce sérum et une solution de papaïne.



Plaque d'Ouchterlony. Dans la géode centrale, sérum de lapin traité six semaines à la papaïne. Dans les géodes périphériques : A, sérum de lapin normal; B, extrait de membranes basales glomérulaires (lapin normal); C, extrait de papilles rénales (lapin normal); D, sérum de lapin enrichi en glycoprotéines par trois injections de papaïne.

RÉSULTATS. — *Études morphologiques.* — Nous avons vérifié l'apparition précoce et régulière de l'affaissement des cartilages auriculaires précédemment signalé (1). Malgré la répétition des injections, ce phénomène diminue notablement vers la 3e semaine. Cependant, il ne disparaîtra jamais totalement, tant que durera le traitement. D'autre part, la courbe de croissance se ralentit au cours de l'expérience (400 g en 2 mois).

Sur le plan histologique, les examens effectués après une ou deux injections confirment la disparition de la matrice mucopolysaccharidique du cartilage [(1), (2)]. Sous l'effet d'un traitement prolongé, la déplétion du tissu cartilagineux en MPA (bleu alcian) persiste, en s'atténuant légèrement. Les constituants PAS-positifs du cartilage et des chondrocytes se raréfient considérablement, après avoir augmenté dans la 1re semaine de l'expérience.

Le stroma de la médullaire rénale, peu affecté par les 1[res] doses de papaïne, apparaît, entre la 3[e] et la 8[e] semaine, vidé de ses MPA et fortement appauvri en structures positives au PAS. Par contre, le contenu PAS-positif du foie s'accroît, après une diminution initiale, et la teneur de l'épithélium glomérulaire en MPA alcianophiles reste élevé du début à la fin de l'expérience.

Dès la 2[e] semaine, on observe une glomérulite dont l'aggravation est constante. Proliférative et discrètement exsudative au début, elle revêt, à partir de la 4[e] semaine, l'allure d'une glomérulopathie endomembraneuse diffuse. La lobulation du flocculus s'exagère; les basales sont épaissies, plus par accroissement de leur composante interne, positive au PAS, que par accentuation de la couche épithéliale alcianophile. Les espaces intercapillaires et les cellules endothéliales sont chargés de dépôts PAS-positifs. Par endroits, le pôle vasculaire des glomérules présente les aspects d'une nécrose fibrinoïde.

Des signes d'artériolite existent dans divers parenchymes.

Études biochimiques. — Dès le 15[e] jour, on constate une albuminurie — sans hématurie — qui oscillera de 2 à 10 g/l. A la 6[e] semaine, la cholestérolémie est augmentée de 50 à 100 %. Le taux des MPA sériques, exprimé en acide glycuronique, passe de valeurs comprises entre 2 et 5 mg % chez l'animal témoin à des nombres allant de 14 mg % (une injection, 24 h) à 30 mg % (19 injections, 8 semaines). Quant au taux des glycoprotéines, exprimé en galactose lié, qui est de 75 mg % environ chez le lapin témoin, il atteint au 2[e] jour du traitement des valeurs de l'ordre de 100 mg % et s'approche de 180 mg % environ, à la 20[e] injection. Les détails de cette étude seront publiés ultérieurement.

Études immunologiques. — Dans le sérum des lapins soumis à l'administration prolongée de papaïne (6 à 8 semaines), nous avons recherché, par la méthode de l'immunodiffusion, la présence possible d'anticorps précipitants à l'égard de divers constituants tissulaires et sériques.

La figure — l'épuisement des anticorps antipapaïne ne modifie pas ces images — montre l'existence d'au moins trois lignes de précipitation contre l'extrait de membranes basales, l'extrait de papilles rénales, et d'au moins deux lignes de précipitation contre le sérum d'un animal ayant reçu trois injections de papaïne. L'une de ces lignes, au moins, est commune à ce dernier sérum et à l'extrait papillaire.

Il a été observé qu'à la suite de l'addition d'une solution diluée d'hémoglobine (1 à 4 ‰) aux divers extraits tissulaires mentionnés, la réaction peroxydasique à la benzidine apparaît très nettement au niveau de l'une des lignes de précipitation.

Par contraste, il n'est pas apparu de réaction de précipitation caractéristique avec le sérum de lapins témoins ou avec la glycoprotéine cornéenne préparée selon la méthode de Robert et Dische ([8]).

Conclusions. — L'injection répétée de papaïne provoque, chez le jeune lapin :

1° la déplétion chronique de structures cartilagineuses et conjonctives en MPA et substances positives au PAS;

2° une augmentation persistante du taux sérique des glycoprotéines et des MPA;

3° le développement d'une glomérulonéphrite endomembraneuse et de foyers d'artériolite;

4° l'apparition de facteurs humoraux qui précipitent, *in vitro*, avec certains extraits tissulaires et constituants sériques homologues. La signification autoimmune de ces facteurs est à envisager.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) L. Thomas, *J. Exper. Med.*, 104, 1956, p. 245.

(2) S. S. Spicer et J. H. Bryant, *Amer. J. Path.*, 33, 1957, p. 1237; 34, 1958, p. 61.

(3) J. H. Bryant, I. G. T. Leder et De W. Stetten, *Arch. Biochem. Biophys.*, 76, 1958, p. 122.

(4) L. Robert, P. Mombelloni et P. Crosti, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.*, 107, 1961, p. 499.

(5) Z. Dische, in *Methods of Biochemical Analysis*, D. Glick, Interscience Publ., Inc., New-York, vol. 2, 1958, p. 313.

(6) R. D. Lillie, *Histopathologic Technic and Practical Histochemistry*, Blakiston, New-York, 1954.

(7) J. F. A. Mc Manus et R. W. Mowry, *Staining Methods. Histologic and Histochemical*, P. H. Hoeber Inc., New-York, 1960.

(8) L. Robert et Z. Dische, *Biochem. Biophys. Res. Com.*, 10, 1963.

(9) En préparation.

(Centre de recherches Allergiques et Immunologiques de l'Institut National d'Hygiène et de l'Association Claude-Bernard, Chaire de Médecine expérimentale du Collège de France, Hôpital Broussais, 96, rue Didot, Paris, 14e.)

CARCINOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la culture de longue durée d'un cancer humain* in vitro. Note (*) de M. **Étienne Wolff** et Mme **Émilienne Wolff**, présentée par M. Robert Courrier.

Un épithélioma humain est explanté depuis plus d'un an *in vitro* en culture organotypique. Il conserve sa structure initiale et un pouvoir intense de multiplication. Des repiquages sont effectués périodiquement, au cours desquels les explants tumoraux sont morcelés et leurs fragments répartis sur de nouveaux milieux. A partir de deux prélèvements originels qui ont fait souche, 503 nodules ont été obtenus. La tumeur paraît être définitivement adaptée aux conditions de culture. Ces résultats permettent d'aborder l'expérimentation sur le cancer humain cultivé *in vitro* suivant le mode organotypique.

Nous avons annoncé qu'on peut cultiver *in vitro* des nodules cancéreux humains, prélevés directement sur le malade, au contact de fragments de mésonéphros d'embryons de Poulet ([1]). Certaines de ces tumeurs peuvent être repiquées périodiquement; elles se multiplient activement et conservent leur structure initiale [([2]), ([3])].

L'une d'elles fut mise en culture le 10 janvier 1962. Plusieurs prélèvements furent faits simultanément sur une métastase hépatique maligne d'un adénocarcinome d'origine digestive probable, que nous appelons Z 200 ([2]). Ils donnèrent lieu à cinq souches distinctes. Deux d'entre elles continuent à vivre et à se multiplier. Les deux nodules initiaux furent partagés, au cours de repiquages successifs, en de nombreux fragments, qui furent répartis entre de nouveaux récipients et continuèrent leur croissance. Après 37 repiquages, et plus d'un an de culture, nous entretenons régulièrement 503 nodules dans 190 récipients de culture. Ce résultat témoigne du pouvoir intense de prolifération de ces tumeurs, qui n'a pas été exploité au maximum de ses possibilités, en raison des limitations matérielles et des besoins des expériences. Les repiquages ont lieu tous les 10 à 12 jours; les fragments sont disposés soit isolément, soit par groupes de 2 à 6 dans un même milieu. Après 8 à 12 jours, chacun récupère en général la taille du nodule fragmenté.

Les explants tumoraux sont cultivés suivant deux méthodes. Les uns sont associés directement aux tissus du mésonéphros du poulet, sur lesquels il vivent en parasites. Les autres sont séparés du mésonéphros par une membrane dialysante; ils se nourrissent uniquement des substances qui passent à travers la membrane ([2]).

Ces deux types d'explants diffèrent un peu l'un de l'autre par leur aspect extérieur. Les cultures directes ont la forme de nodules globuleux, massifs, aux contours arrondis. Parfois ils ont l'aspect d'une sphérule pleine, parfois ils se présentent comme des amas transparents, vésiculeux, plurilobés. Ils sont entourés d'un bourrelet circulaire, qui correspond à la zone d'invasion du mésonéphros par les cellules cancéreuses.

Les cultures sur membrane dialysante ont l'aspect d'épaisses nappes transparentes, aux bords plus ou moins irréguliers. Elles paraissent criblées de petites vésicules, ce que confirme l'étude histologique.

Les deux catégories d'explants atteignent des dimensions de 0,5 à 2 mm. Il est nécessaire de fragmenter les explants qui dépassent ces dimensions, surtout les nodules globuleux du premier type, pour éviter l'asphyxie des tissus situés au centre de l'explant.

L'aspect histologique des nodules du premier type reste conforme à la structure de la tumeur initiale : ils sont formés de cordons épithéliaux entourant des cavités remplies d'un produit de sécrétion. Les cultures sur membrane ont une structure analogue, mais les vésicules sont en général aplaties et étirées parallèlement à la membrane.

Ces résultats permettent de conclure qu'on peut cultiver *in vitro* pendant une très longue période des tumeurs humaines qui conservent l'aspect et la structure du prélèvement initial. Étant donné la vitalité et l'intense pouvoir de multiplication de ces explants, on est en droit de penser que de telles cultures pourront être prolongées indéfiniment, si aucun accident ne vient interrompre leur existence. Il est en effet probable qu'elles sont définitivement adaptées aux conditions du milieu qui leur est fourni. Puisqu'il est actuellement possible de multiplier à volonté le nombre des explants, on peut considérer que la méthode que nous avons développée ouvre maintenant la voie de l'expérimentation sur le cancer humain organisé cultivé *in vitro*.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) ÉT. WOLFF et ÉM. WOLFF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1873.

(2) ÉT. WOLFF et ÉM. WOLFF, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3452.

(3) ÉT. WOLFF, ÉM. WOLFF, D. ZAGURY et L. LÉGER, *La Presse Médicale*, 70, 1962, p. 2387.

(*Laboratoire d'Embryologie et de Tératologie expérimentales du Collège de France et du C. N. R. S.*)

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Distribution intracellulaire de la ferritine hétérologue incorporée dans les éléments réticulaires.* Note (*) de
MM. **Jean-Pierre Tranzer, Aimé Porte, Jules Kempf** et **Louis Fruhling** †,
présentée par M. Robert Courrier.

La ferritine hétérologue incorporée dans les cellules réticulaires se retrouve concentrée dans les phagosomes, mais également sous forme diffuse dans le cytoplasme et dans le noyau. Le passage de la ferritine dans le noyau peut s'expliquer en partie par les rapports étroits qui s'établissent entre les phagosomes et le noyau.

La ferritine de cheval est injectée par voie intraveineuse à des souris adultes de souche R 3 A. Les animaux reçoivent en une ou plusieurs injections 8 ou 16 mg de ferritine. Les ganglions lymphatiques sont prélevés après des délais variables (de 1 h à plusieurs semaines), fixés au Palade, inclus au méthacrylate et étudiés au microscope électronique Philips E. M. 100.

Résultats. — 24 h après l'injection, la plus grande partie de la protéine intracellulaire se retrouve concentrée dans des phagosomes dans les cellules rétothéliales (*fig.* 1, 2, 3 et 4). On retrouve également de la ferritine disséminée dans l'hyaloplasme. Les phagosomes chargés de ferritine sont souvent disposés autour du noyau (*fig.* 3) et en rapport étroit avec lui (*fig.* 1 et 4). Par endroits, la membrane du phagosome et le feuillet externe de l'enveloppe périnucléaire entrent en contact (*fig.* 1). Parfois même, le phagosome fait littéralement protrusion à l'intérieur du noyau au niveau d'un pore nucléaire (*fig.* 2). Dans le caryoplasme, on retrouve de nombreuses molécules de ferritine dispersées (*fig.* 1, 2 et 4). Ces images, déjà constituées 24 h après l'injection, persistent encore après 28 jours (dernier prélèvement).

Discussion. — La concentration de la ferritine résorbée par les cellules réticulaires dans des phagosomes est un phénomène bien connu [(1), (2), etc.] et s'explique classiquement par des phénomènes de pinocytose. La présence de ferritine dispersée dans le cytoplasme et le noyau est plus difficile à comprendre. Il ne s'agit pas d'un artéfact technique ou de migration post-mortem : certains territoires cellulaires tels que mitochondries et vacuoles sont en effet dépourvus de ferritine; de plus, la ferritine dispersée se retrouve sur le matériel fixé au Carnoy qui insolubilise instantanément la ferritine *in vitro* (3). La ferritine intranucléaire peut provenir des phagosomes en rapports étroits avec la paroi du noyau et les pores nucléaires. Quel que soit le mécanisme réel du passage de la ferritine dans le noyau, nos résultats tendent à confirmer ceux d'autres auteurs [(4), (5)] montrant, à l'aide de techniques diverses, qu'une protéine étrangère peut pénétrer dans le noyau.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Cellule réticulaire de ganglion lymphatique de souris 6 jours après une injection unique de ferritine. Rapports étroits entre les phagosomes chargés de ferritine et la membrane nucléaire. Molécules de ferritine dispersées à l'état diffus dans le cytoplasme et dans le noyau (dont certaines sont fléchées). (G × 53 000.)

Fig. 2. — Même matériel 28 jours après l'injection. Phagosome chargé de ferritine faisant protrusion dans le noyau à l'endroit d'un pore nucléaire. Ferritine à l'état diffus dans le cytoplasme et dans le noyau. (G × 58 000.)

Fig. 3. — Même matériel après plusieurs injections de ferritine. Phagosomes chargés de ferritine en situation périnucléaire. (G × 3 500.)

Fig. 4. — Détail de la figure 3. Rapports étroits des phagosomes avec le noyau. Présence de ferritine à l'état diffus dans le cytoplasme et dans le noyau. (G × 55 000.)

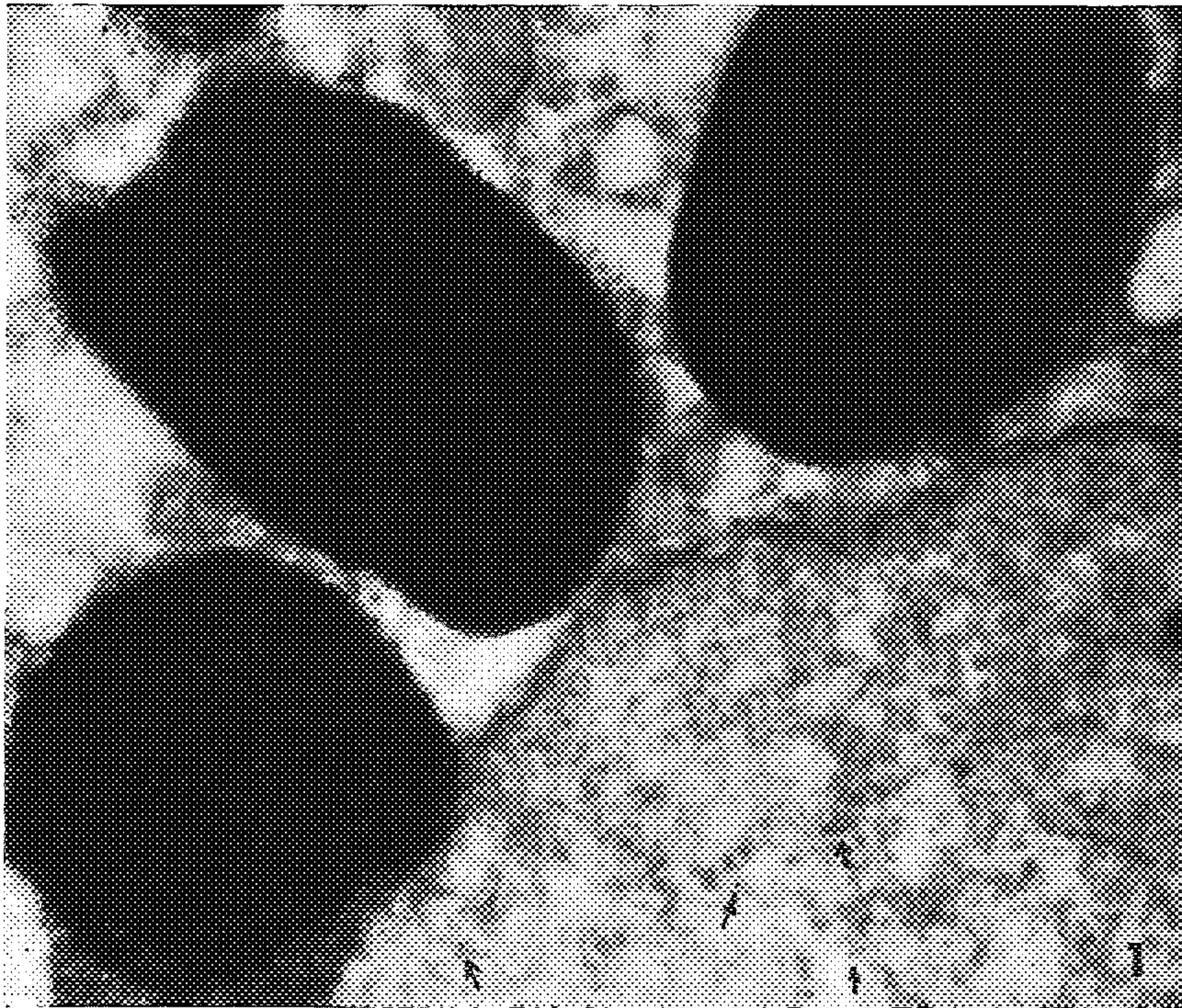
(*) Séance du 17 décembre 1962.

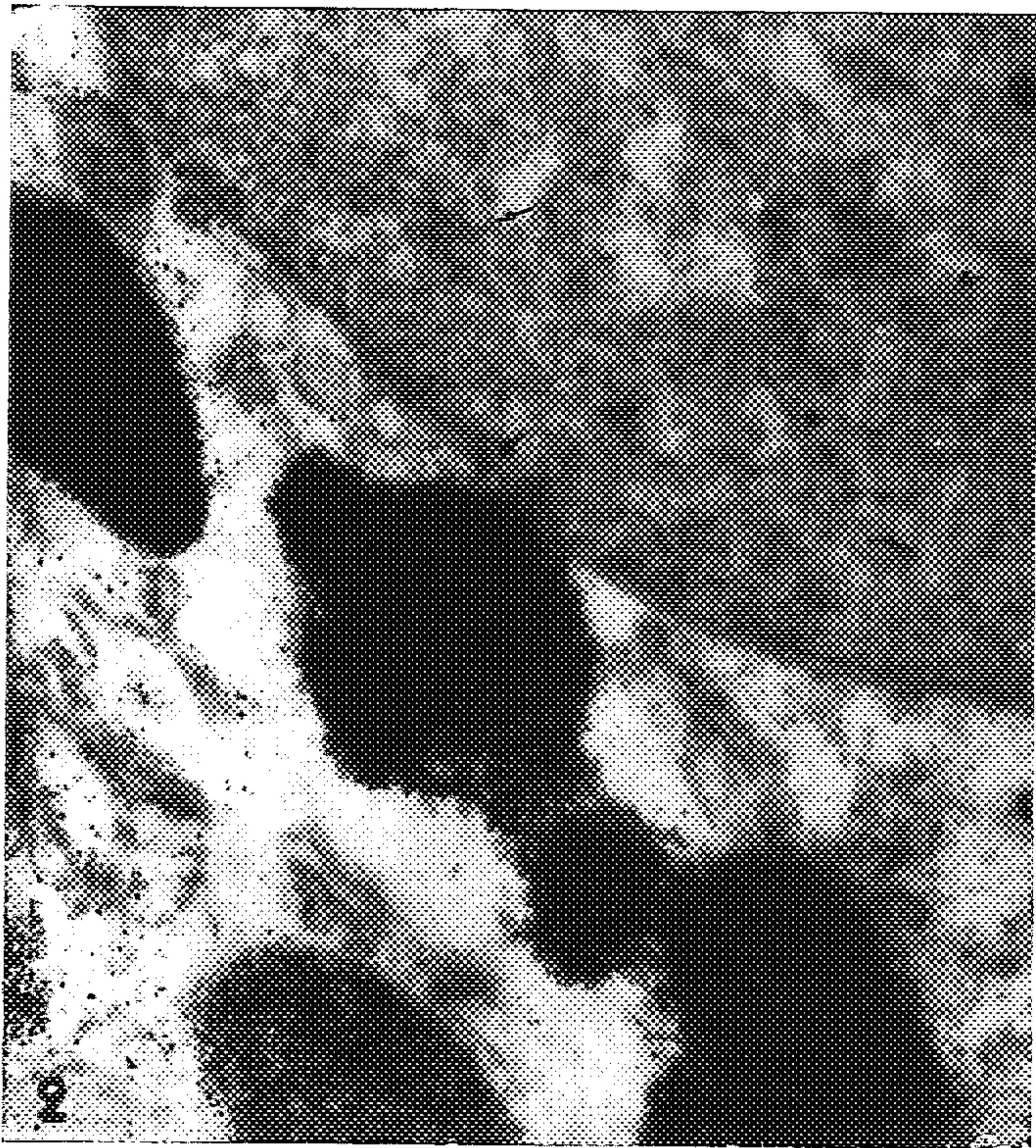
(1) M. G. FARQUAR et G. E. PALADE, *J. Exp. Med.*, 114, 1961, p. 699-715.
(2) A. BAIRATI, *Path. Biol.*, 9, 1961, p. 955-961.
(3) J.-P. TRANZER, *Thèse de Médecine*, Strasbourg, n° 63, 1962.
(4) A. H. COONS, E. H. LEDUC et M. H. KAPLAN, *J. Exp. Med.*, 93, 1951, p. 173-188.
(5) C. M. FELDHERR, *J. Cell. Biol.*, 12, 1962, p. 159-167.

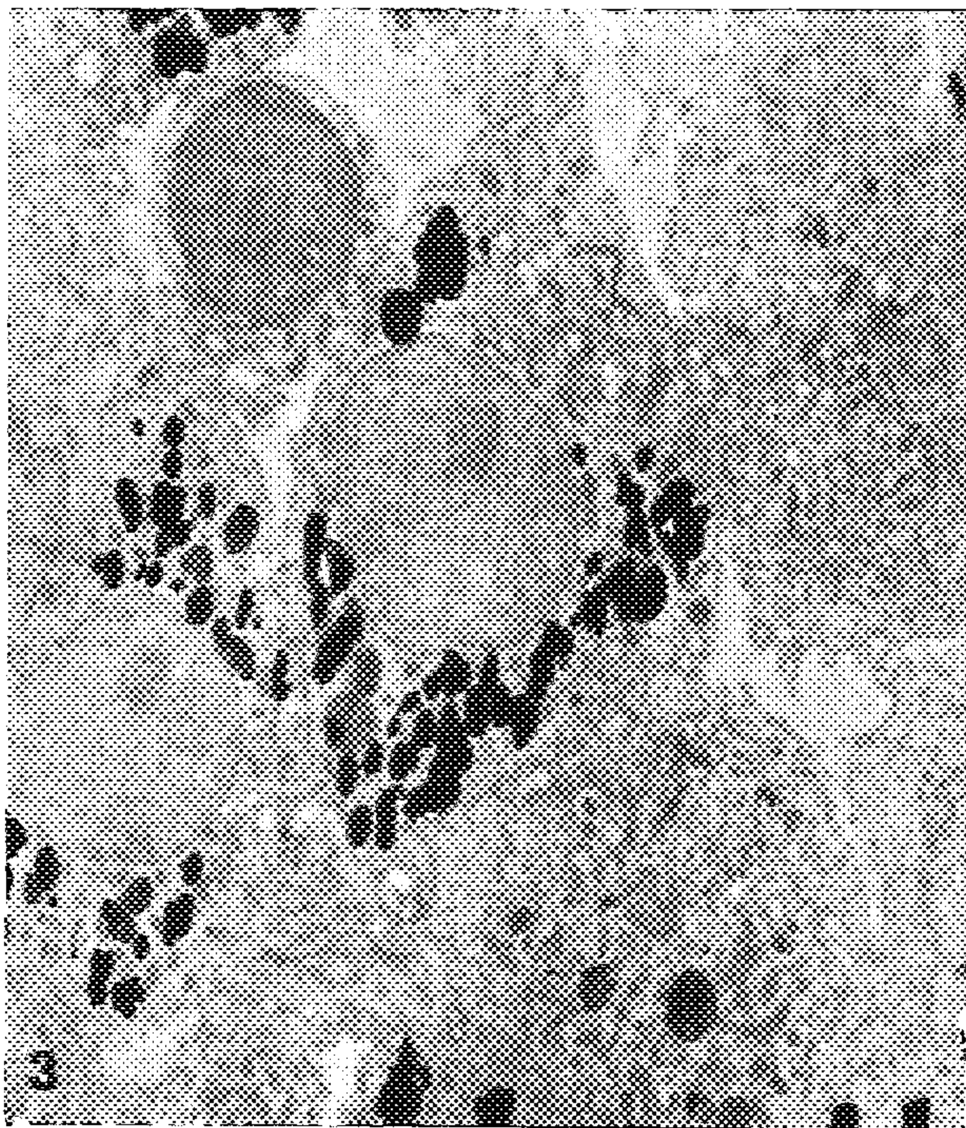
(*Institut d'Anatomie pathologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

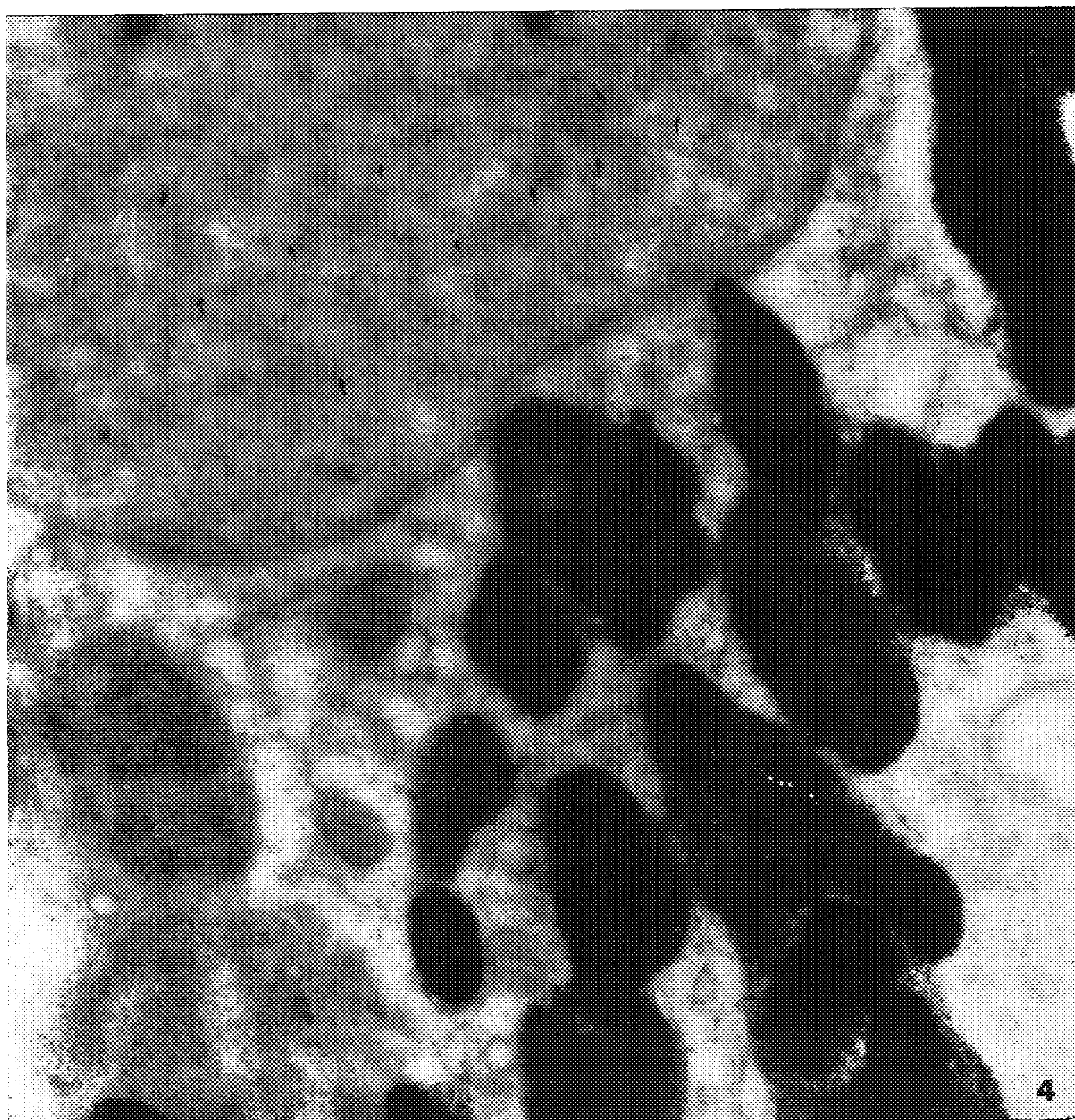
R. C.

MM. JEAN-PIERRE TRANZER, AIMÉ PORTE, JULES KEMPF et LOUIS FRUHLING †.








4

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 FÉVRIER 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX. PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Gaston Cordier**, élu Membre de la Section de Médecine et Chirurgie le 26 novembre 1962, en remplacement de M. *Henri Mondor*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences chimiques et naturelles. M. le Président donne lecture de la Note publiée au *Journal officiel de la République française* annonçant que, par décret du 29 janvier 1963, son élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut de France et l'invite à prendre part à la séance.

M. **Henri Villat** signale la présence de M. **Caïus Jacob**, Professeur à l'Université de Bucarest et M. **Jean Leray** celle de M. **Adolphe André Youschkevitch**, Professeur à l'Institut d'histoire des sciences et des techniques de l'Académie des sciences de l'U. R. S. S. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

Le Secrétaire général de l'**Association d'étude pour l'expansion de la recherche scientifique** adresse le *Compte rendu d'enquête auprès des personnalités titulaires de Prix Nobel scientifiques sur l'utilisation et la diffusion des revues scientifiques et techniques françaises.*

M. **Maurice Roy**, en tant que Secrétaire du Comité national français de Mécanique, signale à l'Académie la réunion à Munich, du 3 août au 5 septembre 1964, du **XIe Congrès international de Mécanique appliquée.**

L'Académie est informée des **Fourth International Space science symposium** et du **Sixth plenary meeting**, qui se tiendront à Varsovie, du 3 au 11 juin 1963, sous les auspices du " Committee on space research " (COSPAR).

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont remis ou adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Louis Fage**, de la part de M. **Albert Vandel**, un Ouvrage de celui-ci intitulé : *Isopodes terrestres* (deuxième partie), qui constitue le volume 66 de la collection *Faune de France*;

— par M. **Léopold Escande**, un Ouvrage de M. Raymond Allard : *Le système international de mesures. Grandeurs physiques, Unités, Dimensions*, dont il a écrit la *Préface*;

— par M. **Nil Ratan Dhar**, deux fascicules : 1° *Die Wirkung von organischen Düngern und Phosphaten auf die Bodenfruchtbarkeit*; 2° *A new method of fertility improvement*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Union internationale des sciences biologiques. *XIV General Assembly, Amsterdam, July* 1961.

2° Cahiers scientifiques. XXVI. Cours d'analyse de l'École polytechnique. Tome III. *Théorie des équations*. Fascicule II. *Équations aux dérivées partielles. Équations intégrales. Calcul des variations*, par Jean Favard.

3° *Correspondance du P. Marin Mersenne, religieux Minime*, commencée par Mme Paul Tannery, publiée et annotée par Cornélis de Waard. VII. *Janvier-juillet* 1638.

4° *Écrits et mémoires mathématiques d'Évariste Galois*. Édition critique intégrale de ses manuscrits et publications, par Robert Bourgne et J.-P. Azra. Préface de Jean Dieudonné.

5° Académie des sciences de l'U. R. S. S. (Filiale). Institut de géologie. Georgiï Aleksandrovitch Tchernov. *Devonskie otlojenija vostotchnoï tchasti Bol'chezemel'skoï Toundry* (*Les dépôts dévoniens de la Toundra de la Grande terre*).

6° Académie des sciences de Biélorussie. Institut de la Tourbe. *Khimija i genezis torfa i sapropeleï* (*Chimie et genèse de la tourbe et des limons pourris*).

COMMISSIONS.

Le scrutin pour la nomination des Commissions de prix de 1963, ouvert en la séance du 28 janvier, est clos en celle du 4 février.

53 cahiers de vote ont été déposés.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

I. Mathématiques : *Prix Carrière.* — MM. J. Hadamard, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, R. Garnier, J. Leray, M. Fréchet, R. Brard.

II. Mécanique : *Prix Montyon, Fourneyron, Poncelet.* — MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, H. Beghin, M. Roy, R. Garnier, J. Leray, A. Lichnerowicz.

III. Astronomie : *Prix G. de Pontécoulant, Fondations Antoinette Janssen, Frédéric Forthuny.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Julia, G. Fayet, P. Montel, A. Danjon, A. Couder, P. Tardi, J. Coulomb, A. Lallemand.

IV. Géographie : *Prix Tchihatchef.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, É.-G. Barrillon, R. Courrier, G. Poivilliers, H. Humbert, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart, J. Coulomb, A. Gougenheim.

V. Navigation : *Prix Plumey.* — MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, É.-G. Barrillon, H. Beghin, G. Darrieus, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray, L. Escande, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart, A. Gougenheim, A. Lichnerowicz.

VI. Physique : *Prix Henri de Parville, Pierson-Perrin, Paul Marguerite de La Charlonie, Fondation Danton.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, C. Gutton, G. Ribaud, L. Leprince-Ringuet, F. Perrin, J.-J. Trillat, J. Wyart, J. Lecomte, J. Laval.

VII. Chimie : *Prix Montyon des Arts insalubres, Jecker, fondation Cahours, médaille Berthelot, prix Philippe A. Guye, prix en hommage aux savants français assassinés par les Allemands en* 1940-1945. — MM. M. Delépine, J. Duclaux, R. Courrier, L. Hackspill, P. Pascal, J. Tréfouël, Ch. Dufraisse, G. Chaudron, G. Champetier, N....

VIII. Géologie : *Fondation Edmond Hébert, prix Victor Raulin, André-C. Bonnet, fondations Lucien Cayeux, Paul Fallot.* — MM. F. Grandjean, R. Courrier, P. Pruvost, R. Perrin, J. Piveteau, G. Delépine, L. Moret, J. Wyart, C. Arambourg, N....

IX. Botanique : *Prix Montagne, Foulon, Auguste Chevalier.* — MM. G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Combes, P.-P. Grassé, H. Humbert, R. Dujarric de La Rivière, L. Plantefol, R. Gautheret.

X. Zoologie : *Prix Pouchard.* — MM. P. Wintrebert, L. Fage, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, Cl. Bressou, Em. Fauré-Fremiet, N..., N....

XI. Économie rurale : *Prix Foulon.* — MM. R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, M. Lemoigne, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, C. Bressou, M. Fontaine, R. Gautheret, A.-R. Prévot.

XII. Médecine et Chirurgie : *Prix Montyon, Bréant, Chaussier, Argut, Alphonse Laveran.* — MM. Ed. Sergent, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, J. Tréfouël, A. Lacassagne, R. Fabre, F. de Gaudart d'Allaines, R. Debré, R. Turpin, H. Bénard, G. Cordier.

XIII. Cancer et Tuberculose : *Prix Bariot-Faynot, fondation Roy-Vaucouloux, prix Louise Darracq.* — MM. L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, A. Lacassagne, F. Perrin, F. de Gaudart d'Allaines, R. Gautheret, R. Debré.

XIV. Physiologie : *Prix Montyon, L. La Caze.* — MM. L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, R. Fabre, M. Fontaine, R. Gautheret.

XV. Applications de la Science a l'Industrie : *Prix Cameré.* — MM. L. de Broglie, É.-G. Barrillon, R. Courrier, G. Darrieus, G. Poivilliers, G. Ribaud, H. Parodi, R. Perrin, A. Léauté, L. Velluz, M. Ponte.

XVI. Statistique : *Prix Montyon.* — MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Courrier, M. Fréchet, R. Brard.

XVII. Histoire et philosophie des sciences : *Prix Binoux.* — MM. M. Delépine, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, L. Fage, R. Courrier, R. Heim, R. Garnier.

XVIII. Ouvrages de sciences : *Prix Henri de Parville.* — MM. R. Heim, G. Poivilliers, L. de Broglie, R. Courrier et trois membres élus : MM. G. Ribaud; L. Fage; J. Duclaux.

XIX. *Médailles Lavoisier, Henri Poincaré.* — MM. R. Heim, G. Poivilliers, L. de Broglie, R. Courrier.

XX. *Prix Henri Becquerel, Charles-Louis de Saulses de Freycinet, Louis Bonneau, d'Aumale, Berthault, fonds des Laboratoires, Doistau-Émile Blutet, fondation Richard, fonds des Bourses, fonds d'Assistance.* — MM. R. Heim, G. Poivilliers; L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, L. Fage.

XXI. *Prix Petit d'Ormoy* (Sciences mathématiques et physiques). — MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, G. Ribaud, R. Garnier.

XXII. *Prix Aimé Berthé* (Sciences mathématiques et physiques). — MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, R. Garnier, J. Coulomb.

XXIII. *Prix Marie-Guido Triossi* (Sciences mathématiques et physiques). — MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, G. Ribaud, R. Garnier.

XXIV. *Prix Ernest Dechelle* (Sciences mathématiques et physiques). — MM. L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, G. Ribaud, R. Garnier, J. Lecomte.

XXV. *Prix fondé par l'État* (Grand Prix des sciences chimiques et naturelles). — Le Secrétaire perpétuel et les Membres de la Division des sciences chimiques et naturelles; les Membres libres, non résidants et industriels considérés comme appartenant à cette Division : MM. Éd. Sergent, J. Duclaux, G. Ramon, L. Hackspill, J. Tréfouël, A. Lacassagne, E. Guyénot, R. Perrin, A. Vandel, G. Delépine, L. Moret, P. Lépine, L. Velluz, H. Moureu.

XXVI. *Prix Serres.* — MM. L. Fage, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, Emm. Fauré-Fremiet, H. Bénard.

XXVII. *Prix Estrade-Delcros* (Sciences chimiques et naturelles). — MM. M. Delépine, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre.

XXVIII. *Prix Parkin.* — MM. M. Delépine, L. Binet, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, L. Hackspill, R. Heim, J. Tréfouël.

XXIX. *Prix Lonchampt.* — MM. M. Delépine, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, J. Tréfouël, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre.

XXX. *Prix Général Muteau* (Sciences chimiques et naturelles). — MM. M. Delépine, L. Fage, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Brard, A. Léauté.

XXXI. *Prix du Docteur et de M*[me] *Henri Labbé.* — MM. L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, M. Lemoigne, R. Fabre, P. Lépine.

XXXII. *Prix Charles Dhéré.* — MM. R. Souèges, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, F. Perrin, R. Fabre, M. Fontaine, H. Bénard.

XXXIII. *Prix Le Conte.* — MM. R. Heim, G. Poivilliers, L. de Broglie, R. Courrier et sept membres qui seront élus à la suite d'une discussion préliminaire.

XXXIV. *Prix Laura Mounier de Saridakis.* — MM. R. Heim; L. de Broglie, R. Courrier; G. Ribaud, J.-J. Trillat; M. Delépine, L. Hackspill; L. Binet, F. de Gaudart d'Allaines.

XXXV. *Fondation Charles-Léopold Mayer.* — MM. R. Courrier; M. Delépine, G. Champetier; R. Souèges, R. Heim; P.-P. Grassé, Ém. Fauré-Fremiet; R. Fabre, M. Fontaine; L. Binet, Fr. de Gaudart d'Allaines; J. Duclaux, L. Hackspill.

XXXVI. *Prix Cognacq-Jay* (*Samaritaine*). — MM. L. de Broglie, R. Courrier et les membres qui seront élus, s'il y a lieu, à la suite d'une discussion préliminaire.

XXXVII. *Prix Osiris.* — MM. R. Heim, G. Poivilliers, L. de Broglie, R. Courrier et les membres qui seront élus, s'il y a lieu, à la suite d'une discussion préliminaire.

XXXVIII. *Fondation Jaffé.* — MM. R. Heim, G. Poivilliers; L. de Broglie, R. Courrier et les membres qui seront élus, s'il y a lieu, à la suite d'une discussion préliminaire.

XXXIX. *Conseil Loutreuil.* — MM. R. Heim; L. de Broglie, R. Courrier; P. Montel, L. Fage, J. Tréfouël.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire d'Écologie générale du Muséum national d'histoire naturelle, pour la première ligne, M. *Claude Delamare-Deboutteville* obtient 33 suffrages contre 28 à M. *Rémy Chauvin.*

Pour la seconde ligne, M. *Rémy Chauvin* obtient 51 suffrages; il y a 2 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne.......... M. **Claude Delamare-Deboutteville.**
En seconde ligne........... M. **Rémy Chauvin.**

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Zoologie, par l'organe de M. **Louis Fage**, remplaçant le Doyen empêché, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Christian Champy* :

En première ligne........... M. **Étienne Wolff.**
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*... MM. **Jacques Millot.** **Georges Teissier.**
En troisième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*... Mlle **Germaine Cousin.** MM. **Robert Dollfus.** **Louis Gallien.**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 10 m.

L. B.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Stabilité de deux chambres d'équilibre à montage Pitot placées sur les systèmes d'amenée et de fuite d'une usine.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

Dans des travaux antérieurs, nous avons montré qu'il était intéressant d'adopter ce que nous avons appelé le montage Pitot dans le cas d'une usine comportant une cheminée d'équilibre placée en tête d'un canal de fuite en charge ([1]) et ce que nous avons désigné sous le nom de montage Pitot inversé pour une chambre d'équilibre implantée à l'extrémité aval d'un tunnel d'amenée ([2]).

Nous avons, d'autre part, étudié la stabilité de deux chambres d'équilibre ordinaires ([3]) ou à montage Venturi ([4]) placées simultanément sur les systèmes d'amenée et de fuite d'une usine.

Nous nous proposons, dans la présente Note, d'étendre les derniers résultats au cas où les deux chambres d'équilibre intervenant dans le même ensemble comportent respectivement un montage Pitot inversé pour celle qui concerne le système d'amenée et un montage Pitot pour celle qui intéresse l'ouvrage de fuite.

Avec les notations générales adoptées dans les quatre Notes rappelées ci-dessus et dont certaines interviennent sur la figure de la présente Note, la chute nette a pour valeur

$$H_0 + X_1 - X_2 + E_1(1+k) - E_{10}(1+k).$$

L'action du régulateur dans la marche à réseau séparé et à puissance constante donne au débit des turbines une valeur Q telle qu'on ait

$$Q[H_0 + X_1 - X_2 + E_1(1+k) - E_{10}(1+k)] = Q_0 H_0.$$

On a donc

$$u_1 = u_2 = \frac{U}{U_0} = \frac{Q}{Q_0} = \frac{H_0}{H_0 + X_1 - X_2 + E_1(1+k) - E_{10}(1+k)}$$

$$= \frac{1}{1 + \dfrac{x_1}{h_{10}} - \dfrac{mx_2}{h_{10}} + \dfrac{e_1(1+k)}{h_{10}} - \dfrac{e_{10}(1+k)}{h_{10}}}$$

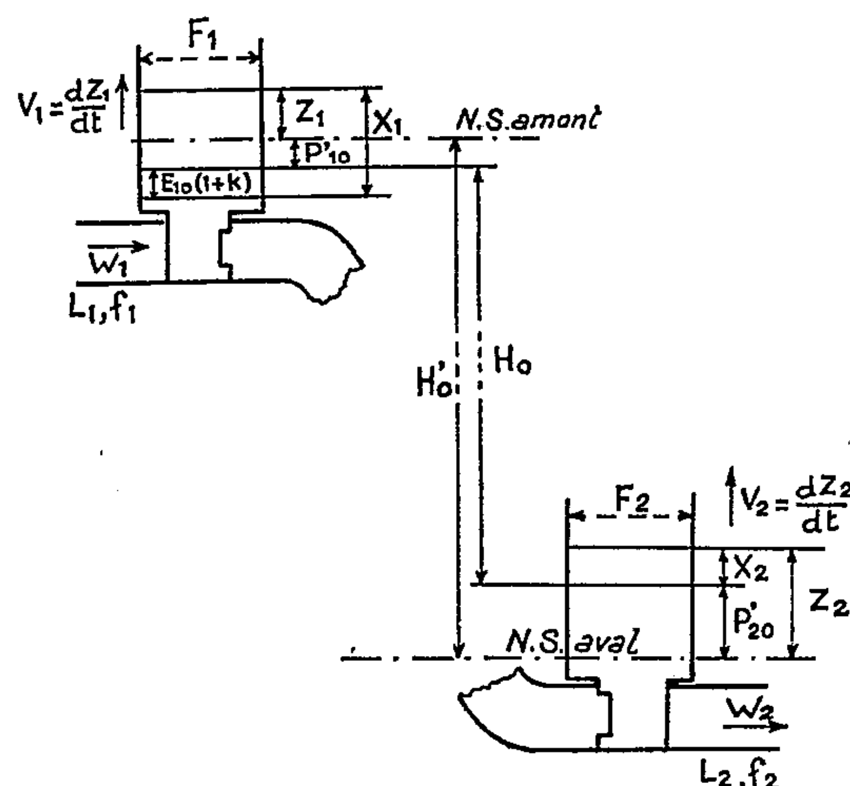
$$= 1 - \frac{x_1}{h_{10}} + \frac{mx_2}{h_{10}} - \frac{e_1(1+k)}{h_{10}} + \frac{e_{10}(1+k)}{h_{10}}$$

$$= 1 - \frac{x_1}{mh_{20}} + \frac{x_2}{h_{20}} - \frac{e_1(1+k)}{mh_{20}} + \frac{e_{10}(1+k)}{mh_{20}},$$

avec

$$m = \frac{Z_{2*}}{Z_{1*}} = \sqrt{\frac{L_2 f_1 F_1}{L_1 f_2 F_2}}.$$

La comparaison de ces expressions avec les relations (1) de notre Note sur la stabilité de deux chambres d'équilibre à montage Venturi placées sur les systèmes d'amenée et de fuite d'une usine [formules de première approximation (5)], compte tenu du fait que le montage Pitot aval élimine les termes en e_2 et e_{20}, montre que les formules deviennent identiques, sous réserve de remplacer le e_{10} et le e_{20} de la Note antérieure par $e_{10}(1+k)$ et par zéro, puisqu'on a par ailleurs $e_1 = e_{10}w_1^2$.



Cette remarque nous permet de ramener le problème actuel à celui que nous avons précédemment traité et d'aboutir, en conséquence, aux conditions de stabilité suivantes :

$$\alpha_1 > 0, \quad \alpha_2 > 0, \quad \alpha_3 > 0, \quad \alpha_4 > 0, \quad \Gamma = \alpha_3^2 - \alpha_1(\alpha_2\alpha_3 - \alpha_1\alpha_4) < 0,$$

avec

$$\alpha_1 = -2\pi\left[\frac{1}{T_1}\left[\frac{1}{h_{10}} - 2(p'_{10} + e_{10}(1+k))\right] + \frac{1}{T_2}\left[\frac{1}{h_{20}} - 2p'_{20}\right]\right],$$

$$\alpha_2 = 4\pi^2\left[\frac{1}{T_1^2}\left(1 - \frac{2(p'_{10} + e_{10}(1+k))}{h_{10}}\right) + \frac{1}{T_2^2}\left(1 - \frac{2p'_{20}}{h_{20}}\right) + \frac{2}{T_1T_2}\left[2(p'_{10} + e_{10}(1+k))p'_{20} - \left(\frac{p'_{10} + e_{10}(1+k)}{h_{20}} + \frac{p'_{20}}{h_{20}}\right)\right]\right],$$

$$\alpha_3 = -\frac{8\pi^3}{T_1T_2}\left[\frac{1}{T_1}\left[\frac{1}{h_{20}} - 2p'_{20} + \frac{4(p'_{10} + e_{10}(1+k))p'_{20}}{h_{10}}\right] + \frac{1}{T_2}\left[\frac{1}{h_{10}} - 2(p'_{10} + e_{10}(1+k)) + \frac{4(p'_{10} + e_{10}(1+k))p'_{20}}{h_{20}}\right]\right],$$

$$\alpha_4 = \frac{16\pi^4}{T_1^2T_2^2}\left[1 - 2\left(\frac{p'_{10} + e_{10}(1+k)}{h_{10}} + \frac{p'_{20}}{h_{20}}\right)\right].$$

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 533.

(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2336.

(3) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1329 et 1405.

(4) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 537.

(5) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 537.

(*Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse.*)

GÉOPHYSIQUE. — *Du mécanisme des diffusions de matières au sein de l'écorce terrestre*. Note (*) de M. **René Perrin**.

Des ressources considérables sont affectées à l'approfondissement de nos connaissances de l'espace, mais notre ignorance de ce qui se passe à l'intérieur de l'écorce terrestre est encore très grande.

J'ai appris avec satisfaction que les Américains et les Russes se proposaient de procéder à des forages d'une profondeur de 20 à 30 km; il serait intéressant qu'ils puissent atteindre la fameuse discontinuité de Mohorowicz que semblent mettre en évidence les études sismiques.

De toutes façons, l'observation géologique a montré depuis longtemps, de par l'étude du métamorphisme, que celui-ci impliquait un apport d'éléments, alcalins en particulier, venus de la profondeur. La cause en était attribuée à des fumerolles, à des solutions, aux colonnes filtrantes de mon ancien Maître Termier, au mystérieux ichor de Sederholm.

Lorsque, en 1935, j'ai émis, à la suite d'observations précises, l'hypothèse que les granites eux-mêmes étaient des roches métamorphiques issues de remplacement dans le solide, j'étendais par là même de façon considérable ces mouvements de matières, étant donné que les granites sont très abondants et se substituent souvent à des roches de combinaison nettement différente. Depuis, le terme de granitisation est passé dans le langage courant. Il faut donc bien se résigner à admettre qu'il s'est produit au sein de notre écorce de très grands mouvements de matières (je rappelle, en outre, que ceux-ci sont également, dans mon esprit, à la base du volcanisme et des séismes).

Le premier problème qui se pose est de savoir si ces mouvements sont dus à des circulations de solutions venant de la profondeur et se dirigeant vers l'extérieur ou si, au contraire, ils sont dus à des diffusions dans un milieu stationnaire. C'est là une question de très grande importance pour la compréhension des phénomènes géologiques.

Il semble bien que, dans certains cas, comme celui de la silicification de calcaires, on doive envisager le départ de CO_2 vers l'extérieur. Il en est probablement également de même de l'eau dans le cas de la granitisation de roches métamorphiques ou autres qui sont généralement plus riches en eau que les granites eux-mêmes. Pour d'autres corps tels que les ferromagnésiens ou l'alumine, qui sont, en général, en quantité plus importante dans la roche à laquelle se substituent les granites, il paraît impensable d'échapper à la notion de diffusion à double sens que nous avons envisagée, Roubault et moi : apport d'alcalins et éventuellement de silicium venus de la profondeur, mais en retour départ de fer, de magnésium et d'aluminium vers la profondeur elle-même.

L'hypothèse de circulations de solutions de l'intérieur de la Terre vers l'extérieur voudrait en effet qu'au-dessus des granites il y ait un enrichissement très notable en ces éléments, c'est-à-dire ce que Wegmann et D. L. Reynolds ont appelé des fronts basiques à la suite de l'observation de certains cas particuliers. Mais si l'on considère l'ensemble des granites, on peut dire que les gigantesques fronts basiques, qu'ils impliqueraient, n'existent pas. A mon avis, l'exemple le plus typique et qui ne peut guère prêter à discussion est celui des granites stratoïdes si bien observé et mis en évidence par les géologues pyrénéens, en particulier par G. Guitard. Ces granites sont intercalés dans des couches métamorphiques et reposent sur un plancher de migmatites, ce qui, entre parenthèses, exclut toute possibilité d'injection de magmas, mais l'on n'observe nullement dans les roches qui les surplombent un enrichissement en ferromagnésiens et en alumine.

Aucune autre hypothèse n'apparaît donc possible que celle du retour de ces éléments vers la profondeur par des diffusions à double sens; que ces diffusions se produisent dans un milieu sec ou humide contenant une certaine quantité d'eau est, à mon avis, une question d'importance secondaire, la question essentielle est, je le repète : circulations ou diffusions dans un milieu stationnaire.

Si l'on admet le fait de diffusions, le problème se pose d'essayer de connaître leur mécanisme. Se produit-il des échanges cations par cations, l'oxygène restant lui-même stationnaire, selon les idées développées par T. W. Barth ? Y a-t-il, au contraire, échange molécules par molécules ou autres mécanismes ? J'ai commencé à discuter ce point dans une Note précédente ([1]). La question me paraît personnellement d'importance également sous un autre angle : s'il y a ainsi des circulations d'ions nantis de charges électriques dans l'écorce, ces mouvements ainsi que la rotation de la Terre peuvent engendrer un champ magnétique qui, lui-même, est susceptible de provoquer un certain magnétisme rémanent dans les roches.

Il y aurait donc là une source, au moins partielle, possible de ce magnétisme terrestre dont l'origine reste jusqu'à maintenant une grande énigme non résolue.

Me basant sur des faits de pseudo-morphose ainsi que sur des observations indubitables de substitutions, sans changements de volume, de cristaux d'orthose à des cristaux de quartz (ou de cristaux de quartz à des cristaux de plagioclases) dans des granites, j'avais conclu que l'échange cations par cations était impensable dans ce cas, puisque la concentration en oxygène, c'est-à-dire le nombre d'ions d'oxygène par unité de volume, est nettement plus faible dans l'orthose que dans le quartz, ces deux cristaux étant de densités à peu près égales. Des calculs très simples suffisent à le démontrer; on est donc obligé de concevoir une migration d'oxygène.

En conséquence, la question se posait de savoir s'il n'y avait pas plutôt échange molécule par molécule, mais si l'on se réfère à la formule de l'orthose exprimée en molécules $6\ SiO_2—Al_2O_3—K_2O$, l'échange molécule par molécule, c'est-à-dire remplacement de 2 mol SiO_2 par 1 mol d'Al_2O_3 et 1 mol de K_2O, ne devrait pas changer le nombre d'ions d'oxygène par unité de volume; on serait donc contraint d'admettre qu'il est parti un nombre plus grand de molécules de silice qu'il n'est arrivé de molécules d'alumine et de potasse correspondantes. Il ne peut s'agir d'un simple échange.

D'autre part, si l'on se réfère à la constitution respective de cristaux de silice et d'orthose, on sait qu'il y a substitution d'ions Al à des ions Si dans les tétraèdres Si-O (c'est l'alumine tétraédrique de J. de Lapparent) et intercalation d'ions K dans les intervalles : il y a donc bien de toutes manières effectivement remplacement d'ions par d'autres ions et non pas simple substitution de molécules.

Poursuivons l'analyse plus loin que je ne l'avais fait dans ma Note précédente, une conclusion s'impose : il y a eu arrivée de cations Al et K et départ de cations Si et d'anions O, mais le nombre de cations Si partis est proportionnellement plus élevé que le nombre d'anions O également partis, que ne le comporterait la formule SiO_2. Il y a donc eu superposition de deux phénomènes :

1° un échange cation par cation Al et K se substituant à Si;

2° une migration simultanée de cations Si et d'anions O, sans qu'il y ait recombinaison malgré les charges électriques opposées. Se recombinent-ils eux-mêmes à proximité, puisque, par exemple, la substitution d'un quartz à un plagioclase, sans changement de volume, suppose un phénomène inverse, à savoir la venue de cations Si en nombre proportionnellement plus important que le nombre anions O ? C'est là une question qui mériterait d'être approfondie en étudiant dans les granites, où ces phénomènes sont si fréquents, s'il y a juxtaposition de ces deux phénomènes ou si l'on n'en constate qu'un seul.

Que conclure de ces discussions, sinon une invitation à étudier dans des cas précis, grâce à des analyses et à des mesures de densités, quels sont effectivement les mouvements desdits corps. Mais si l'on veut pouvoir tirer des conclusions valables, il est nécessaire, comme j'ai essayé de le faire dans les cas que je viens de signaler, d'être assuré qu'il n'y a pas eu changement de volume appréciable, car sinon les conclusions que j'ai extraites des variations de concentration en oxygène n'auraient plus aucune valeur.

N'ayant pas, personnellement, les moyens matériels de procéder à de telles études de cas de cet ordre, je me permets de signaler à l'attention des chercheurs :

1° à petite échelle les phénomènes de feldspathisation, c'est-à-dire développement de cristaux de feldspaths dans les terrains encaissants ou les enclaves des granites;

2° les phénomènes filoniens où l'observation et, en particulier, la règle du puzzle mise en évidence par Roubault et moi, montrent qu'il y a eu simple remplacement, sans déplacement, de portions de la roche encaissante par des filons d'analyses très souvent différentes comme des aplites dans des microdiorites (à titre d'exemple, Saint-Jean-du-Doigt que Roubault se propose d'ailleurs d'étudier);

3° à plus grande échelle les cas où le granite se substitue en massifs à d'autres roches sans qu'il y ait dérangement des strates. Cette absence de dérangement des strates implique le non-changement de volume.

A ce point de vue, si j'en crois les descriptions des auteurs pyrénéens, les granites de cette région paraissent particulièrement intéressants à étudier sous un tel angle. Il en serait peut-être de même du Champ de Feu en Alsace. Ceci implique des analyses précises des granites et des roches auxquelles ils se sont substitués ainsi que des mesures de densité et les calculs correspondants.

Il est d'ailleurs possible dans un tel cas qu'une partie de l'oxygène se soit échappée sous forme de H_2O ou OH puisque les roches cristallophylliennes remplacées sont plus riches en hydrogène que les granites eux-mêmes : ce serait à vérifier.

Je ne puis qu'inciter à une telle étude et elle m'apparaît personnellement fondamentale si l'on veut essayer de comprendre davantage la genèse de notre écorce et le mécanisme de ces mouvements de matières qui, je le répète, sont d'une amplitude considérable. Une telle étude qui nécessite beaucoup de travaux de détails peut paraître fastidieuse au premier abord, mais elle s'avère d'importance première à mes yeux. Il faut tâcher de comprendre ce qui s'est passé, et se passe sans doute encore, sous la surface de notre sol.

Si j'ose tenter une synthèse très hardie — on est bien obligé d'être hardi en pareille matière — je dirai : le devenir de notre planète a été conditionné par sa composition chimique d'ensemble au moment de la condensation de son noyau, en un gigantesque équilibre métal-laitier-atmosphère [2]. Elle a été telle qu'il a subsisté une atmosphère contenant une quantité très importante de vapeur d'eau, d'oxydes de carbone, de l'oxygène en excès et de l'azote.

Le fait de cette subsistance a permis une érosion progressive de la surface primitive du globe terrestre ainsi que l'apparition de la vie. Cette érosion, jointe à l'influence des organismes vivants, a entraîné un classement des constituants de la croûte primitive et l'accumulation des terrains hors d'équilibre entre eux sur un substratum lui-même hors d'équilibre avec eux.

Des montées de température dues à l'enfouissement ont alors conduit aux mouvements de matières en une recherche exothermique de rétablissement de l'équilibre physicochimique, d'où une tendance à des chan-

gements de volume, tendance contrariée par la résistance à la déformation des terrains sus-jacents.

Si le moteur chimique l'emporte, il y a orogenèse, mais de toutes façons la résistance des bâtis tendra à limiter les réactions (loi de Le Châtelier) : exemple : granitisation sans changement apparent de volume, comme dans les Pyrénées. Les séismes seraient une manifestation de cet effort constant du moteur chimique pour déformer la carapace; les échanges chimiques doivent avoir leur répercussion jusqu'à de grandes profondeurs, bien en dessous de la croûte primitive.

Dans certains cas de réactions relativement profondes, celles-ci ont pour effet d'élever la température sans déformation plastique possible, puis, à la faveur d'une fissuration brusque, de conduire à des épanchements de laves ([3]). Les volcans sont issus d'abcès sous-cutanés. D'autre part, la circulation des ions chargés électriquement entraînerait la naissance d'un champ magnétique, dont le sens a pu varier à différentes époques selon la nature respective des mouvements des anions ou des cations. Le phénomène se poursuit de nos jours, comme le montrent le volcanisme et les séismes ([4]).

Par contre, si la composition chimique de la planète est telle que lors de sa condensation il n'existe presque plus d'atmosphère, elle est impropre à la vie, mais, en outre, aucune érosion n'est possible, donc aucun des mouvements de matières ultérieurs. Mon hypothèse sur l'orogenèse veut alors que la planète soit dépourvue de chaînes de montagnes. Le fait que la Lune et Mars en soient dépourvus, est-il une simple coïncidence ?

Si, en outre, mon hypothèse sur la cause du magnétisme terrestre est exacte, ces mêmes planètes ne pourraient posséder de champ magnétique. On sait, dès maintenant, qu'il en est ainsi pour la Lune. On saura sans doute bientôt si Mars confirme mes vues ou les infirme.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

([1]) R. PERRIN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2972.

([2]) R. PERRIN, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 105.

([3]) R. PERRIN, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 948; *J. Sc.*, 252, 1954, p. 449.

([4]) Pour interpréter une fonction, on a recours à l'analyse de sa dérivée. En l'occurrence, on peut considérer comme dérivée la variation séculaire du magnétisme terrestre. Elle implique que « quelque chose » ait varié à l'intérieur du globe en un délai relativement court. Personnellement, je ne vois pas d'autre cause de variation que celle que j'ai évoquée ci-dessus. Il y a effectivement une variation démontrée à mes yeux par le volcanisme et les séismes.

(10, *rue du Général-Foy, Paris*, 8e.)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Dipsacacées. Développement de l'embryon chez le* Knautia arvensis *Coult.* Note (*) de M. **René Souèges**.

Le *Knautia arvensis* offre avec le *Scabiosa columbaria* et le *Cephalaria tatarica*, les plus étroites analogies; les variations sont tout aussi nombreuses, mais cependant plus accentuées. Il semble que, au cours de la maturation de l'œuf, les forces qui président à la répartition des potentialités arrivent difficilement à trouver leur vraie place et leurs directions définitives.

Le *Knautia arvensis* Coult. est une nouvelle espèce de la famille des Dipsacacées qui a pu être examinée, avec d'assez minutieux détails, pour essayer de déterminer le degré de généralité des règles tirées des précédentes observations [1], de bien connaître si ces règles sont conformes à celles qui définissent l'exemple du *Scabiosa Succisa*, ou bien, au contraire, si elles présentent des différences plus ou moins profondes dont il importe de mesurer toute la portée.

La plante a été récoltée dans le Jardin botanique de la Faculté de Pharmacie où elle croît dans des conditions assez peu favorables, portant des capitules dont la plupart des fleurs sont mal ou nullement fécondées, ce qui rend nécessaire de très multiples observations.

Dans le cas présent encore, l'attention se trouve attirée sur la grande diversité de construction des formes, dès les premiers cloisonnements. Il n'est pas possible de ramener ce mode de construction à un schéma général, véritablement stable. Parfois s'observent des formes régulières dont on peut donner une interprétation rationnelle, non douteuse, fondée sur une série de transformations antérieures; mais parfois également, et même le plus souvent, dans les formes proembryonnaires un peu avancées, déjà globuleuses, une double interprétation s'impose.

Dans le très remarquable Ouvrage de K. Schnarf [2] relatif à l'*Embryologie comparée des Angiospermes*, se trouvent mentionnés les principaux travaux qui se rapportent à l'embryologie générale des Dipsacacées; pour ce qui touche le *Knautia arvensis*, on y relève les intéressantes observations de P. Lavialle [3] sur la nutrition du sac embryonnaire et sur le développement de l'anthère et du pollen. Mais rien n'est noté pour ce qui concerne l'embryon particulièrement.

La distinction des genres dans la famille a été établie en se fondant sur des caractères strictement artificiels, empruntés à la morphologie externe. Ainsi, d'après les tableaux dressés en 1897 par Engler et Prantl [4] et, peu après, en 1898, par L. Courchet [5], dans les cas qui présentement nous intéressent, les folioles de l'involucre seraient en plusieurs rangées, chez les *Cephalaria*, en une seule ou deux rangées, chez les *Dipsacus*, *Knautia* et *Scabiosa*. D'après H. Coste [6], l'involucre serait *coriace*, chez les *Cephalaria* et *Dipsacus*, *herbacé*, chez les *Knautia* et *Succisa*. Ces deux

derniers genres se sépareraient surtout l'un de l'autre par le réceptable hérissé de soies ou bien dégarni de paillettes, par le calicule un peu stipité ou bien sessile.

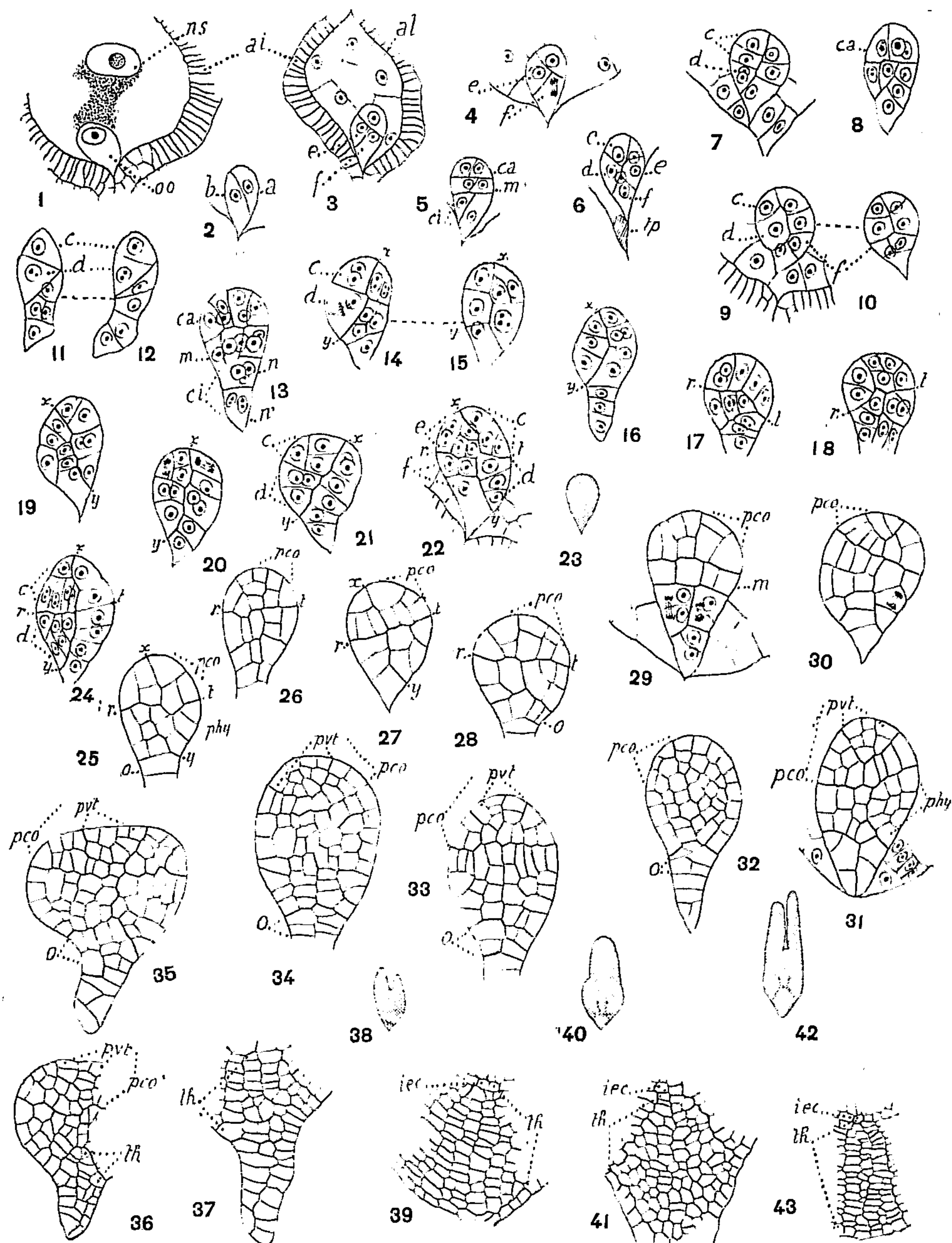


Fig. 1 à 43. — *Knautia arvensis* Coult. Les principaux termes du développement de l'embryon. *oo*, oospore; *ns*, noyau secondaire du sac embryonnaire ou trophime; *al*, albumen; *a* et *b*, les deux premiers blastomères; *c*, *d*, *e*, *f*, les blastomères de deuxième génération; *ca*, cellule apicale, *m*, cellule intermédiaire et *ci*, cellule inférieure d'une tétrade en A_2; *pco*, partie cotylée *s. lato*; *pvt*, point végétatif de la tige; *phy*, partie hypocotylée; *iec*, initiales de l'écorce radiculaire; *th*, tissu hypophysaire. (G × 200 pour 1 à 35; 150 pour 36 à 37, 39, 41, 43; 10 pour 23, 38, 40, 42, qui sont les schémas des formes d'où sont tirés les détails de 21, 39, 41, 43).

Voici ce qui résulte spécialement de l'étude embryogénique du *Knautia arvensis* :

Les figures 2, 3 et 4 témoignent nettement de la direction oblique que prend le plus souvent la première paroi de segmentation dans l'oospore (*fig.* 1). Dans certains cas, cette paroi se rapproche plus ou moins de l'horizontalité et prend même une position nettement transversale (*fig.* 5, 8 et 14).

En 3 et 4, s'observe un proembryon tricellulaire engendré par cloisonnement oblique de la cellule *b*. Par division de *a*, lui succède une tétrade proembryonnaire comportant les quatre blastomères primordiaux, *e* et *f*, produits par *b*, *c* et *d* issus de *a*. Cette tétrade n'a pas été rencontrée, les divisions de *a* et de *b*, n'étant nullement concomitantes. Un proembryon hexacellulaire se produit (*fig.* 5 et 6) par segmentation en général préalable de *e* et de *f*, mais quelquefois de *c* et *d* (*fig.* 7). Plus tard, apparaît une forme dodécacellulaire, comme le montrent les figures 9 et 10 d'une part, et les figures 11 et 12 d'autre part, qui correspondent les deux premières et les deux secondes à deux coupes successives d'un même proembryon; dans ce dernier cas, *c* et *d* ont produit quatre éléments, tandis que *e* et *f* en ont engendré huit, ceux-ci manifestant ainsi en leur faveur, dans l'équipollence ou puissance égale des divisions, une différence qui se poursuit et s'accuse au cours de tous les stades de la vie proembryonnaire (*fig.* 14 à 35) jusqu'à la naissance des cotylédons.

Dans la plupart des formes rencontrées dans la première période de cette vie proembryonnaire, leur mode de construction peut aisément être interprété, en partant d'une première paroi de segmentation oblique, plus ou moins rapprochée de la verticale, et qui, dans les coupes, offre la direction de la ligne *x-y* (*fig.* 14 et 15, puis 16, 19, 20, 21, 22, 24). Quoique ces coupes ne permettent pas de juger effectivement du nombre et de la disposition de tous les blastomères en profondeur totale, on peut cependant se faire une idée assez exacte de ce qui se passe dans les principaux blastomères que sépare la ligne *x-y*. Ainsi dans les figures 14-15 qui représentent les deux coupes successives d'un même proembryon, l'élément *c*, bicellulaire en 11 et 12, comprend en réalité trois éléments; il en laisse apparaître trois, quatre dans les figures 20, 21, 22; en 24 sont intervenues des parois périclines dans l'élément inférieur qu'a séparé au préalable une cloison anticline. En *d*, la segmentation a procédé d'une manière très étroitement comparable. Il est moins aisé de fournir une explication pour ce qui concerne les deux blastomères principaux *e* et *f*, de séparer l'un de l'autre les groupes d'éléments auxquels ils donnent naissance. La segmentation serait plus rapide en *e* et devancerait celle de *f*; tout porte à croire que, lorsque cinq ou six éléments ou groupes superposés apparaissent (*fig.* 20, 21 et 24), quatre sont à rapporter à *e* et deux à *f*.

Au cours de la même période du développement, on rencontre des formes dont le mode de construction ne peut s'expliquer qu'en se basant

sur une première paroi de segmentation de l'œuf très voisine de l'horizontalité, à direction *r-t* dans les coupes. Ainsi, en 17 et 18, et plus tard en 26, 28, au-dessus de la ligne *r-t*, ont eu lieu, dans le blastomère *a* (ou dans son homologue *ca*) des cloisonnements anticlines d'abord, et ensuite des processus de segmentation qui s'écartent nettement de ceux qui se produisent dans le cas d'une tétrade de la catégorie A_1, à laquelle ces formes paraîtraient se rapporter. Cependant, on peut observer, au cours de la même période, en bien plus grand nombre, des formes, au sujet desquelles peut intervenir une *double interprétation*, selon *x-y* ou selon *r-t*.

Ainsi, à considérer particulièrement les seuls exemples figurés en 22, 24, 25, 27, et sans entrer dans l'analyse détaillée de la répartition cellulaire, on peut bien admettre que, à droite et à gauche de la ligne *x-y*, se trouvent deux parties tirant origine de deux blastomères primordiaux séparés par une première paroi voisine de la verticale et que, au-dessus et au-dessous de la ligne *r-t*, se trouvent deux parties issues de deux blastomères également primordiaux, isolés par une première paroi voisine de l'horizontalité.

Enfin, ont été rencontrées d'autres formes avec première paroi nettement transversale, et avec, en *a*, une cloison normalement verticale, dérivées d'une tétrade de la catégorie A_1 ou A_2, offrant les plus étroites analogies avec celles qui caractérisent le type embryonomique des Composées et, par là même, se prêtant dans les figures, aux mêmes légendes. Ainsi, en 5, le proembryon est séparé en trois étages : *ca* (ou *a*), cellule supérieure; *m*, cellule intermédiaire et *ci*, cellule inférieure d'une tétrade en A_2. En 8, il procéderait d'une tétrade en A_1, avec passage au stade des quadrants et constitution générale rappelant celles des Valérianacées (*fig.* 3 et 8 du *Valerianella*; *fig.* 2, 4 et 6 du *Centranthus*) ([7]), qui ont été rattachées au type embryonomique du *Senecio vulgaris*. En 13, le proembryon présente quatre étages avec cloisonnement anticline des deux quadrants antérieurs et partage de *ci* en *n* et *n'*. En 29, *ca* donne *pco* + *pvt*; *m* produit *phy* + *icc*; *n* et *n'* se comportent avec des variations comparables à celles que Jean Vernin ([8]) a décrites chez quelques Composées.

Dans la dernière période de la vie proembryonnaire, il est vain de chercher à déterminer exactement le mode de construction des formes; la masse centrale devient à peu près homogène et, dans certains cas seulement, on peut distinguer des régions dont les destinées peuvent être fixées. C'est ainsi, par exemple, que, dans les figures 31, 32, 33 et 34, se distinguent des groupes cellulaires générateurs de la partie cotylée *sensu stricto*, du point végétatif de la tige, de la partie hypocotylée et, à la base, en *o*, des éléments d'où tire origine le tissu hypophysaire ou tissu de pénétration comportant coiffe et initiales de l'écorce radiculaire. En 28, *o* est constitué par une couche monocellulaire; en 32, 33, il est composé de deux assises, de trois en 34, d'un bien plus grand nombre en 35, 36, 37, 39, 41; en 43,

au stade subadulte, le tissu hypophysaire offre une vingtaine d'assises de cellules serrées et aplaties.

Un suspenseur se différencie aux dépens des éléments placés au-dessous de *o*; il est très réduit; les figures 27, 30 et 32, puis 35, 36 et 37, permettent d'assister à son origine et au développement qu'il peut atteindre. Souvent (*fig.* 22, 24, 27 et 31) il est évident qu'il ne se produit pas de suspenseur.

En définitive, on relève dans l'histoire embryogénique du *Knautia arvensis*, de grandes analogies avec celle du *Scabiosa columbaria* et du *Cephalaria tatarica*; et le tableau récapitulatif qui a été donné au sujet de cette dernière espèce peut être reproduit ici, pour ce qui regarde, cependant, les seules formes dérivées d'une tétrade globuleuse avec première paroi de l'œuf voisine de la verticale.

Mais les variations observées sont de bien plus grande étendue et surtout plus profondes. Incontestablement le type embryonomique de l'espèce se classe parmi les *Types irréguliers*. A cette notion de type irrégulier doit cependant s'ajouter un concept plus précis et plus général d'*espèce polymorphe*, avec irrégularités, non pas secondaire, n'intéressant nullement les quatre lois embryogéniques fondamentales, mais au contraire portant le trouble dans celles de ces lois qui sont relatives aux origines et aux destinées. Ce trouble d'ailleurs ne peut être rapporté qu'à un *mélange de races* à des degrés élevés, peut-être supérieurs à ceux d'hybrides spécifiques ou génériques, car nous sommes loin d'être bien fixés sur la valeur des critères invoqués pour la séparation des divers groupements à toute leur échelle.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) R. Souèges, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 292; 245, 1957, p. 465; 256, 1963, p. 45.

(2) *Vergl. Embryologie d. Angiospermen*, Borntraeger, Berlin, 1931.

(3) *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 2055; 182, 1926, p. 77.

(4) *Die nat. Pflanzenfamilen*, 4, n° 4, 1897, p. 183.

(5) *Traité de Botanique*, 2, 1898, p. 1226.

(6) *Flore descriptive et ill. Fr. et contrées limit.*, Klinksieck, Paris, 1901.

(7) R. Souèges, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 1081; 212, 1941, p. 718.

(8) *Thèse Doct. Univ.* (*Pharmacie*), Paris, 1952.

CYTOGÉNÉTIQUE. — *Constitution d'un clone à 54 chromosomes au cours d'une leucoblastose congénitale chez une enfant mongolienne.* Note (*) de MM. **Jérôme Lejeune, Roland Berger,** Mlle **Maria Haines, Jacques Lafourcade, Jacques Vialatte, Pierre Satge** et **Raymond Turpin.**

L'observation de caryotype allant de 47 à 54 chromosomes dans les cellules sanguines d'une enfant mongolienne suggère une évolution clonale d'une leucoblastose par diploïdisation progressive d'éléments surnuméraires.

La fréquence des hémopathies malignes chez les mongoliens [(1), (2), (3)] ainsi que les observations d'anomalies particulières dans certains types de leucémies [(4), (5)] posent le problème des relations entre aberrations chromosomiques et processus néoplasiques.

La présente Note concerne un cas d'hémopathie congénitale associée à une anomalie caryotypique particulière.

Observation clinique et hématologique. — L'enfant, une fille mongolienne née d'une mère primipare alors âgée de 41 ans, présentait, à la naissance, une hépatosplénomégalie. L'examen sanguin révélait la présence d'érythroblastes qui disparurent au 5e jour et de « leucoblastes » qui persistèrent.

L'enfant, âgée actuellement de 2 ans 2 mois, a présenté depuis le 4e mois un purpura pétéchial et ecchymotique se manifestant par intermittence à l'occasion d'incidents infectieux. Tous les hémogrammes montrent une thrombopénie de taux inférieur à 50 000 et des cellules anormales.

Les cellules anormales constatées dès la naissance apparaissent aujourd'hui en grand nombre, 6 % dans le sang, 80 % dans la moelle osseuse. Il s'agit d'éléments de grande taille, de l'ordre de 20 μ à noyau très étendu, jeune, plurinucléolé et à chromatine finement réticulée. Le cytoplasme est tantôt réduit, tantôt abondant, parfois hyperbasophile et contient, dans quelques cas, des granulations azurophiles. Ces caractères, du point de vue morphologiques, sont ceux de leucoblastes.

La présence simultanée de tous les autres éléments de la série myéloïde fait penser qu'il pourrait s'agir de myéloblastes.

Étude chromosomique. — Le diagnostic de mongolisme cliniquement certain en dépit de caractères ethniques asiatiques (père vietnamien), est confirmé par une biopsie de peau montrant un caryotype à 47 chromosomes (44 A + XX + 21), révélant la trisomie 21 (6).

Les cellules sanguines et médullaires sont examinées à deux reprises, à 15 jours d'intervalle. La culture de sang est réalisée selon la méthode de Moorhead et coll. (7) et la moelle osseuse est cultivée sur coagulum selon notre technique habituelle (8), le liquide surnageant étant fixé au 5e jour, et les cellules fixées sur la lamelle au 7e.

Sur 320 cellules décomptées on observe une variation du nombre chromosomique, allant de 47 à 55 (tableau I).

TABLEAU I.

Répartition de 320 cellules en fonction du nombre de chromosomes.

	47.	48.	49.	50.	51.	52.	53.	54.	55.	56.	Total.
Sang (1re *culture*)	6	1	2	–	–	1	–	1	–	–	11
Moelle osseuse :											
Milieu liquide	8	–	1	3	4	6	12	36	8	2	80
» solide	109	9	1	–	–	–	–	3	–	–	122
Sang (2e *culture*) :											
Fixation à la 48e heure	42	–	–	3	–	3	–	25	3	–	76
» » 68e heure	26	–	–	1	–	–	–	4	–	–	31
TOTAL	191	10	4	7	4	10	12	69	11	2	320

La fréquence des cellules aneuploïdes diminue très significativement en fonction de la durée de la culture, révélant la fragilité *in vitro* des cellules anormales, progressivement remplacées par les cellules à 47 chromosomes. Un examen superficiel de la culture de moelle au 7e jour eût ainsi pu faire conclure à l'absence d'anomalies chromosomiques.

Analyse des caryotypes anormaux. — Sur 80 cellules, un caryotype non ambigu a permis d'établir le diagnostic morphologique des éléments en excès (tableau II).

TABLEAU II.

Nombre de chromosomes.	Caryotype.	Nombre de cellules.
47	tri 21	22
48	tri 21 + 1 v	3
49	tri 21 + 2 v	1
50	tri 21 + 2 v + 1 T	1
51	tri 21 + 2 v + 2 T	1
52	tri 21 + 2 v + 2 T + 1 M	3
53	tri 21 + 2 v + 2 T + 2 M	7
54	tri 21 + 2 v + 2 T + 2 M + 1 C	36
55	tri 21 + 2 v + 2 T + 2 M + 2 C	3
62	tri 21 + 2 v + 2 T + 2 M + 2 C + 18 + 5 M + 2	1
	TOTAL	78

Exceptions :

une cellule à 51 chromosomes tri 21 + 2 v + 1 T + 1 M;
une cellule à 53 chromosomes tri 21 + 2 v + 2 T + 1 M + 1 C.

Les symboles utilisés, décrits dans un précédent travail (6) représentent : v, groupe (21-22); T, groupe (13-15); M, groupe (6-12-X); C, groupe (19-20).

On remarque que chaque nombre chromosomique correspond à un caryotype particulier et que, d'une catégorie à l'autre, la différence consiste en la présence d'un élément surnuméraire, puis de deux identiques.

Par ailleurs, les caryotypes de nombre chromosomique supérieur comportent toutes les anomalies des caryotypes de nombre immédiatement inférieur, plus une.

Deux cellules seulement sur 80 s'écartent de ce schéma, mais ces irrégularités s'expliquent peut-être par la perte accidentelle d'un chromosome lors de la préparation.

Discussion. — Une telle progression évoque une évolution clonale, par accumulation d'anomalies successives. Un processus de trisomisation, puis de diploïdisation du surnuméraire, pourrait être ici en cause. Dans cette hypothèse, les cellules à 48, 49, ..., 53 chromosomes représenteraient les ancêtres du type à 54 chromosomes actuellement majoritaire, dont les cellules à 55 et 56 chromosomes représenteraient de nouvelles tentatives.

En l'absence d'une preuve directe de filiation d'un caryotype à l'autre, cette hypothèse ne peut être formellement démontrée, mais les faits observés ne s'accordent guère avec la notion plus simple d'anomalies fortuites.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) G. L. Schunk et W. L. Lehman, *J. Amer. Med. Ass.*, 155, 1954, p. 250.

(2) J. Bernard, G. Mathe, J.-Cl. Delorme et O. Barnoud, *Arch. Franç. Péd.*, 12, 1955, p. 470.

(3) W. W. Holland, R. Doll et C. O. Carter, *Brit. J. Cancer*, 16, 1962, p. 177.

(4) P. C. Nowell et D. A. Hungerford, *Science*, 132, 1960, p. 1497.

(5) J. Ruffie et J. Lejeune, *Rev. Franç. Études clin. biol.*, 7, 1962, p. 644.

(6) J. Lejeune, M. Gautier et R. Turpin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 602.

(7) P. S. Moorhead, P. C. Nowell, W. S. Mellman, D. M. Battips et D. A. Hungerford, *Exper. Cell Res.*, 20, 1960, p. 613.

(8) J. Lejeune, *Ann. Genet.*, 2, 1961, p. 1.

(9) Ce travail, effectué avec l'aide technique de Mme Macé, a été réalisé grâce à l'aide financière du Commissariat à l'Énergie Atomique, Contrat no 4.4642.

(*Institut de Progenèse, 15, rue de l'École-de-Médecine, Paris, 6e.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Catégories doubles et catégories structurées.*

Note (*) de M. CHARLES EHRESMANN, présentée par M. Jean Leray.

Définition des catégories structurées; cas plus particulier des catégories doubles, lesquelles admettent pour catégorie quotient une catégorie de quatuors.

1. CATÉGORIES DOUBLES :

Définition. — Nous appellerons *catégorie double* une classe $\mathcal{C}$ munie de deux lois de composition, notées . et $\perp$, vérifiant les conditions :

1. $(\mathcal{C}, .)$ est une catégorie, notée $\mathcal{C}^{\cdot}$; les unités à droite et à gauche de $f \in \mathcal{C}^{\cdot}$ seront notées $\alpha(f)$ et $\beta(f)$ respectivement, la classe des unités, $\mathcal{C}^{\cdot}_0$;

2. $(\mathcal{C}, \perp)$ est une catégorie, notée $\mathcal{C}^{\perp}$; les unités de $f \in \mathcal{C}^{\perp}$ seront notées $\alpha^{\perp}(f)$ et $\beta^{\perp}(f)$, la classe des unités, $C^{\perp}_0$;

3. Les applications α et β (resp. $\alpha^{\perp}$ et $\beta^{\perp}$) sont des foncteurs de $\mathcal{C}^{\perp}$ vers $\mathcal{C}^{\perp}$ (resp. de $\mathcal{C}^{\cdot}$ vers $\mathcal{C}^{\cdot}$);

4. Axiome de permutabilité : Si les composés $k.h$, $g.f$, $k \perp g$ et $h \perp f$ sont définis, on a

$$(k, h) \perp (g.f) = (k \perp g).(h \perp f).$$

Soit $\mathcal{C}$ une classe munie de deux lois de composition . et $\perp$ vérifiant les axiomes 1 et 2; considérons les axiomes suivants :

3'. $\mathcal{C}^{\cdot}_0$ (resp. $C^{\perp}_0$) est stable relativement à $\perp$ (resp. à .);

4'. Si les composés $k.h$, $g.f$, $k \perp g$ et $h \perp f$ sont définis, alors $(k.h) \perp (g.f)$ et $(k \perp g).(h \perp f)$ sont définis et égaux.

5. Pour tout $f \in \mathcal{C}$, on a

$$\alpha(\alpha^{\perp}(f)) = \alpha^{\perp}(\alpha(f)), \qquad \beta(\beta^{\perp}(f)) = \beta^{\perp}(\beta(f));$$
$$\alpha(\beta^{\perp}(f)) = \beta^{\perp}(\alpha(f)), \qquad \alpha^{\perp}(\beta(f)) = \beta(\alpha^{\perp}(f)).$$

PROPOSITION. — *Pour que* $(\mathcal{C}, ., \perp)$ *soit une catégorie double, il faut et il suffit que les conditions* 1, 2, 3', 4', 5 *soient vérifiées. Dans ce cas,* $\mathcal{C}^{\perp}_0$ *(resp.* $\mathcal{C}^{\cdot}_0$*) est une sous-catégorie de* $\mathcal{C}^{\cdot}$ *(resp.* $\mathcal{C}^{\perp}$*).*

Une *sous-catégorie double* d'une catégorie double $\mathcal{C}$ est une sous-classe $\mathcal{C}'$ de $\mathcal{C}$ qui est une sous-catégorie de $\mathcal{C}^{\cdot}$ et de $\mathcal{C}^{\perp}$; alors C' est une catégorie double pour les lois de compositions induites par . et $\perp$.

Définition. — Soit $\mathcal{C}$ une catégorie double; on appelle *idéal à gauche* (resp. *à droite*) de $\mathcal{C}^{\perp}$ une sous-catégorie $I^{\perp}$ de $\mathcal{C}^{\perp}$ telle qu'on ait $\mathcal{C}.I^{\perp} = I^{\perp}$ (resp. $I^{\perp}.\mathcal{C} = I^{\perp}$), où $\mathcal{C}.I^{\perp}$ (resp. $I^{\perp}.\mathcal{C}$) est la classe des composés $f.g$ (resp. $g.f$), $g \in I^{\perp}$ et $f \in \mathcal{C}$. On définit de même un idéal de $\mathcal{C}^{\cdot}$.

PROPOSITION. — *Soit* $\mathcal{C}$ *une catégorie double; un idéal* $I^{\perp}$ *à gauche de* $\mathcal{C}^{\perp}$ *est une espèce de structures* (¹) *au-dessus de* $\mathcal{C}^{\cdot}$ *pour la loi de composition :* $(f, g) \rightarrow f.g$ *si, et seulement si,* $f.g$ *est défini, où* $f \in \mathcal{C}$ *et* $g \in I^{\perp}$. *La catégorie* $\mathcal{E}(I^{\perp})$ *des hypermorphismes* (¹) *correspondante est une catégorie double pour les lois de composition :*

$$(f', g')\cdot(f, g) = (f'\cdot f, g)$$

si, et seulement si, $g' = f.g$ *et*

$$(f', g') \perp (f, g) = (f' \perp f, g' \perp g)$$

si, et seulement si, $f' \perp f$ *et* $g' \perp g$ *sont définis.*

2. CATÉGORIES DOUBLES DE QUATUORS. — Soient $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$ deux catégories ayant même classe d'unités Δ. Soit $\square(\mathcal{C}_2, \mathcal{C}_1)$ la classe des quadruplets : (g_2, g_1, f_1, f_2), où $f_i \in \mathcal{C}_i$, $g_i \in \mathcal{C}_i$, $i = 1, 2$, tels que :

$$\alpha(f_1) = \alpha(f_2); \quad \alpha(g_1) = \beta(f_2); \quad \beta(f_1) = \alpha(g_2); \quad \beta(g_1) = \beta(g_2).$$

Sur $\square(\mathcal{C}_2, \mathcal{C}_1)$, on définit les deux lois de composition :

Multiplication *longitudinale* :

$$(g'_2, g'_1, f'_1, f'_2) \boxed{\,|\,} (g_2, g_1, f_1, f_2) = (g'_2, g'_1 g_1, f'_1 f_1, f_2)$$

si, et seulement si, $f'_2 = g_2$;

Multiplication *latérale* :

$$(g'_2, g'_1, f'_1, f'_2) \boxminus (g_2, g_1, f_1, f_2) = (g'_2 g_2, g'_1, f_1, f'_2 f_2)$$

si, et seulement si, $f'_1 = g_1$.

PROPOSITION. — $\square(\mathcal{C}_2, \mathcal{C}_1)$ *est une catégorie double pour les multiplications longitudinale et latérale.*

Supposons $\mathcal{C} = \mathcal{C}_1 = \mathcal{C}_2$; rappelons (¹) qu'un *quatuor* de $\mathcal{C}$ est un élément $(g_2, g_1, f_1, f_2) \in \square(\mathcal{C}, \mathcal{C})$ tel que $g_1 f_2 = g_2 f_1$.

COROLLAIRE. — *La classe* $\square\mathcal{C}$ *des quatuors de* $\mathcal{C}$ *est une sous-catégorie double de* $\square(\mathcal{C}, \mathcal{C})$.

THÉORÈME. — *Soit* $\mathcal{C}$ *une catégorie double; alors* $\mathcal{C}^{\cdot}$ *admet pour catégorie quotient* (¹) *la catégorie longitudinale* $\boxed{\,|\,}(\mathcal{C}^{\cdot}_0, \mathcal{C}^{\perp}_0)$, *où* $\mathcal{C}^{\cdot}_0$ (*resp.* $\mathcal{C}^{\perp}_0$) *est munie de sa structure de sous-catégorie de* $\mathcal{C}^{\perp}$ (*resp.* $\mathcal{C}^{\cdot}$).

3. FONCTEURS VERS UNE CATÉGORIE DOUBLE. — Soient Γ une catégorie et $\mathcal{C}$ une catégorie double; soit $\mathcal{F}(\mathcal{C}^{\cdot}, \Gamma)$ la classe des foncteurs de Γ vers $\mathcal{C}^{\cdot}$.

PROPOSITION. — $\mathcal{F}(\mathcal{C}^{\cdot}, \Gamma)$ *est une catégorie pour la loi de composition* $(\Phi', \Phi) \rightarrow \Phi' \perp \Phi$, *où* $(\Phi' \perp \Phi)(f) = \Phi'(f) \perp \Phi(f)$ *si, et seulement si,* $\Phi'(f) \perp \Phi(f)$ *est défini pour tout* $f \in \mathcal{C}$.

Définition. — Soient $\mathcal{C}$ et $\mathcal{C}_1$ deux catégories doubles; on appelle *foncteur double* de $\mathcal{C}$ vers $\mathcal{C}_1$ une application Φ de $\mathcal{C}$ dans $\mathcal{C}_1$ telle que Φ soit un foncteur de $\mathcal{C}^{\cdot}$ vers $\mathcal{C}_1^{\cdot}$ et un foncteur de $\mathcal{C}^{\perp}$ vers $\mathcal{C}_1^{\perp}$. La classe des foncteurs doubles de $\mathcal{C}$ vers $\mathcal{C}_1$ sera notée $\mathcal{F}(\mathcal{C}_1, \mathcal{C})$.

Proposition. — *$\mathcal{F}(\mathcal{C}_1, \mathcal{C})$ est une sous-catégorie de $\mathcal{F}(\mathcal{C}_1^{\cdot}, \mathcal{C}^{\cdot})$ et de $\mathcal{F}(\mathcal{C}_1^{\perp}, \mathcal{C}^{\perp})$; munie des deux lois de composition induites, $\mathcal{F}(\mathcal{C}_1, \mathcal{C})$ est une catégorie double.*

Proposition. — *Soient $\mathcal{C}$ et $\mathcal{C}'$ deux catégories; la catégorie longitudinale $\mathcal{N}(\mathcal{C}', \mathcal{C})$ des transformations naturelles* ([2]) *entre foncteurs de $\mathcal{C}$ vers $\mathcal{C}'$ s'identifie à la catégorie $\mathcal{F}(\boxminus\mathcal{C}', \mathcal{C})$, en identifiant la transformation naturelle $(\varphi', \tau, \varphi)$ au foncteur Φ tel que*

$$\Phi(f) = (\varphi'(f), \tau(\beta(f)), \tau(\alpha(f)), \varphi(f))$$

pour tout $f \in \mathcal{C}$.

Par suite, si $(\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{\perp})$ est une catégorie double, un foncteur Φ d'une catégorie Γ vers $C^{\cdot}$ peut être considéré comme une transformation naturelle généralisée de $\alpha^{\perp}\Phi$ vers $\beta^{\perp}\Phi$. Nous verrons une autre généralisation des transformations naturelles (catégorie double des quintettes) dans une publication suivante.

4. Catégories structurées. — Soit $\mathcal{M}_0$ une classe de classes, contenant avec X toutes ses parties, avec X et X′ le produit $X \times X'$; soit $\mathcal{M}$ la catégorie de toutes les applications de X vers Y, où $X \in \mathcal{M}_0$ et $Y \in \mathcal{M}_0$. Soit $(\mathcal{M}, p, \mathcal{H}, \mathcal{S})$ une catégorie d'homomorphismes ([1]), $\mathcal{S}$ contenant le groupoïde des éléments inversibles de $\mathcal{H}$; soit $\mathcal{H}_0$ la classe des unités de $\mathcal{H}$; on identifie $h \in \mathcal{H}$ avec $(\beta^{\mathcal{H}}(h), p(h), \alpha^{\mathcal{H}}(h))$.

Définition. — On appelle *catégorie structurée dans* $\mathcal{H}$ un couple $(\mathcal{C}, s)$, où $\mathcal{C}^{\cdot}$ est une structure de catégorie sur $\mathcal{C} \in \mathcal{M}_0$, $s \in \mathcal{H}_0$ et $p(s) = \mathcal{C}$, vérifiant les conditions suivantes :

1° Il existe $s_0 \in \mathcal{H}_0$ tel que :

$$p(s_0) = \mathcal{C}_0^{\cdot}, \qquad (s, i_{\mathcal{C}_0^{\cdot}}, s_0) \in \mathcal{H}, \qquad (s_0, \alpha, s) \in \mathcal{H} \qquad \text{et} \qquad (s_0, \beta, s) \in \mathcal{H},$$

où $i_{\mathcal{C}_0^{\cdot}}$ est l'injection canonique de $\mathcal{C}_0^{\cdot}$ vers $\mathcal{C}$, α et β, les applications source et but dans $\mathcal{C}^{\cdot}$.

2° Il existe un produit $s \times s$ dans $\mathcal{H}$, tel que $p(s \times s) = \mathcal{C} \times \mathcal{C}$; si K est la sous-classe de $\mathcal{C} \times \mathcal{C}$ formée des couples composables, il existe $s' \in \mathcal{H}_0$ tel que

$$p(s') = K \qquad \text{et} \qquad (s \times s, i_K, s') \in \mathcal{H}.$$

3° $\varkappa$ désignant l'application $(g, f) \to g.f$ de K dans $\mathcal{C}$, la relation $(s \times s, i_K, s') \in \mathcal{H}$ entraîne $(s, \varkappa, s') \in \mathcal{H}$.

Exemple. — Une catégorie structurée dans $\tilde{\mathcal{T}}$, où $\tilde{\mathcal{T}}$ est la catégorie des topologies, est une catégorie topologique ([3]).

THÉORÈME. — *Pour que* ($\mathcal{C}^{\cdot}$, $\mathcal{C}^{\perp}$) *soit une catégorie double, il faut et il suffit que* ($\mathcal{C}^{\cdot}$, $\mathcal{C}^{\perp}$) *soit une catégorie structurée dans la catégorie* $\mathcal{F}$ *des foncteurs d'une catégorie vers une autre; dans ce cas,* ($\mathcal{C}^{\perp}$, $\mathcal{C}^{\cdot}$) *est aussi une catégorie structurée dans* $\mathcal{F}$ (la structure sur $\mathcal{C}^{\cdot}$ est $\mathcal{C}^{\perp}$).

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) *Espèces de structures locales; élargissements de catégories*, Séminaire Top. et Géo. Diff. (Ehresmann), III, Paris, 1961; *Jahres. Deutsch. Math. Ver.*, 60, 1957, p. 49.

(2) *Catégorie des foncteurs types. Rev. Un. Mat. Argentina*, 20, 1960, p. 194.

(3) *Catégories topologiques et catégories différentiables*, Coll. Géo. Diff. Glo., Bruxelles, C.B.R.M., 1959, p. 137.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Fonctions entières de type exponentiel et séries de Dirichlet : un principe de dualité.* Note (*) de M. **Szolem Mandelbrojt**, présentée par M. Paul Montel.

Cette Note est une continuation de ma Note précédente [1]. Les notations non expliquées ici sont celles de la Note citée.

Soit M un ensemble dénombrable de nombres positifs sans point limite à distance finie. $N(x)$ étant le nombre d'éléments de M inférieurs à x ($x > 0$), on posera $D^*_M = \overline{\lim}\, N(x)/x$ = densité supérieure de M. Si $M = \{\mu_n\}$ est une suite croissante, elle est dite régulière si $\underline{\lim}\,(\mu_{n+1} - \mu_n) = h_M > 0$. On désignera par $[x]$ et (x) respectivement la partie entière et la partie fractionnaire de $x : (x) = x - [x]$. On désignera par (M) l'ensemble des parties fractionnaires des $\mu_n : (M) = \{(\mu_n)\}$.

Soient $Q = \{q_n\}$ et $\Delta = \{\delta_n\}$, deux suites de nombres réels, positifs. L'ensemble $\Delta(Q)$ défini par

$$\Delta(Q) = \bigcup_n (q_n - \delta_n, q_n + \delta_n)$$

est appelé voisinage Δ de Q. On désignera par $\Sigma(M)$ l'ensemble défini par $|t| \leqq \pi D^*_M$, $\sigma > -(13 - 3\log D^*_M)\, D^*_M$ (on peut remplacer dans ce qui suit 13 par $\pi + 9$, ou même, si l'on tient compte de l'amélioration du théorème 3.10.V de [2], communiquée à l'auteur par Sunyer y Balaguer, par $6 + \pi$, donc aussi par 10).

S étant un domaine dans le plan $s = \sigma + it$, et d étant un nombre réel ou complexe, on désignera par S^d l'ensemble de tous les points $s + kd$, où $s \in S$, et où k est un entier quelconque. De même, l étant un nombre, $(l)^d$ est l'ensemble composé de tous les nombres $l + kd$.

Soient $\Lambda = \{\lambda_n\}$ une suite régulière de nombres positifs, $\Delta = \{\delta_n\}$ avec $0 < \delta_n$, $\lim \delta_n = 0$, et $C(u)$ une fonction non négative, non décroissante. Nous définissons les deux relations $\mathcal{D}(\Delta, \Lambda, C)$ et $\mathcal{F}(\Delta, \Lambda, C)$ de la façon suivante :

On dira que $\mathcal{D}(\Delta, \Lambda, C)$ a lieu s'il existe une série de Dirichlet, $f(s) = (A, M) = \sum_{\mu \in M} A(\mu)\, e^{-\mu s}$, M étant une suite régulière, possédant les propriétés 1°, 2°, 3° qui suivent :

1° $\Lambda \subset M$; abscisse de convergence de $(A, M) = 0$; $\lim_{\lambda \in \Lambda} \{\log|A(\lambda)|/\lambda\} = 0$.

2° En posant

$$M_1 = \{\mu \mid \mu \in M,\ (\mu)^1 \cap \Delta((\Lambda)) \neq \varnothing\},$$

il existe un domaine S tel que $S \supset \Sigma(M_1)$, (A, M) étant prolongeable analytiquement dans $S^{2\pi i}$.

3° Dans $S^{2\pi i}$, le prolongement analytique $f(s)$ de (A, M) satisfait à la relation $f(x) = O(e^{C(|t|)})$ uniformément par rapport à σ, lorsque σ varie sur un compact. [Nous ne considérons que le prolongement analytique direct, c'est-à-dire celui qui, sur $S^{2\pi i} \cap (\sigma > 0)$, est donné par la somme de (A, M).]

On dira de même que $\mathcal{F}(\Delta, \Lambda, C)$ a lieu si, avec les notations de la Note citée [1], on a

$$\lim_{\lambda_n \in \Lambda} \frac{\log \Omega(\delta_n, C)}{\lambda_n} = 0.$$

On a alors le théorème suivant :

Théorème 1. — *Les relations* $\mathcal{D}(\Delta, \Lambda, C)$ *et* $\mathcal{F}(\Delta, \Lambda, C)$ *sont incompatibles.*

Par conséquent, s'il existe une série de Dirichlet (A, M) possédant les propriétés 1°, 2°, 3°, on a nécessairement

$$\varliminf \frac{\log \Omega(\delta_n, C)}{\lambda_n} < 0.$$

[Car il est clair, d'après la définition de Ω, que $\Omega(\delta, C) \leq 1$.]

Il suffit donc de pouvoir construire des séries (A, M) possédant les propriétés 1°, 2°, 3° pour une certaine suite extraite $\{\delta_m\}$ d'une suite quelconque donnée d'avance $\{\tilde{\delta}_n\}$ $(0 < \tilde{\delta}_n, \lim \tilde{\delta}_n = 0)$, et une suite $\{\lambda_m\}$ correspondante, pour obtenir une évaluation par en haut de $\Omega(\delta, C)$. Sternheimer a réalisé une telle construction [3].

On obtient ainsi, en partant du théorème 1 et de la construction de Sternheimer, le théorème suivant :

Théorème 2. — *Soit* $C(u)$ *une fonction positive, croissante, tendant vers l'infini* $(u > 0)$, *telle que* $C(bu) \leq b\,C(u)$ *quels que soient* $b > 1$, $u > 0$. *On a*

$$\varlimsup \frac{\log \Omega(\delta, C)}{C\left(\frac{1}{\delta}\right)} < 0.$$

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) *Comptes rendus* 256, 1963, p. 347. Dans le lemme de cette Note, *il faut lire* avec $Q(u) = 0$ pour $u \leq 0$ [*au lieu de* $Q(0) = 0$].

(2) S. Mandelbrojt, *Séries adhérentes. Régularisation des suites. Applications*, Gauthier-Villars, Paris, 1952.

(3) Sternheimer, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1204.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Construction de séries de Dirichlet dont le prolongement analytique direct uniforme possède une croissance voulue en dehors des singularités. Applications.* Note (*) de M. **Daniel Sternheimer**, transmise par M. Paul Montel.

Nous nous proposons de résoudre le problème suivant : étant donnée une fonction positive $C(u)$, non décroissante sur $[0, \infty)$ et tendant vers l'infini pour $u \to \infty$, construire une série de Dirichlet $f(s) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m e^{-\lambda_m s}$, d'abscisse de convergence $\sigma = 0$ $(s = \sigma + it)$, dont les exposants λ_m forment une suite régulière $\left(\varliminf_{m \to \infty} (\lambda_{m+1} - \lambda_m) = h > 0\right)$ et ont des parties fractionnaires $(\lambda_m) = \lambda_m - [\lambda_m]$ formant une suite strictement (mais assez lentement) décroissante vers 0, et qui cependant possède un prolongement analytique direct uniforme dans un domaine D (contenant des points d'abscisse $\sigma < 0$ et d'ordonnée aussi grande, en valeur absolue, qu'on voudra), prolongement qui soit évalué par $O(e^{C(|t|)})$ en dehors des singularités (c'est-à-dire à l'extérieur de la réunion de disques de rayon arbitrairement petit autour des singularités).

Chaque série ainsi construite donnera [à l'aide du théorème 5 de ([1])] une majoration pour une classe de transformées de Fourier de fonctions entières de type exponentiel. En vue de cette application, pour $C(u)$ donnée, plus la décroissance vers 0 des (λ_m) obtenues sera grande, meilleure sera l'évaluation (mais cette décroissance commande la croissance hors des singularités).

Soient $\{\nu_n\}$ une suite croissante de nombres pairs, et $\{\Omega_n\}$ une suite décroissante, de limite 0, telles que $\nu_{n+1}(1 + 2\Omega_{n+1}) > 2\nu_n[1 + (\Omega_n/2)]$. Considérons la série

$$f(s) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \left(e^{-(1+2\Omega_n)s} \frac{1 + e^{-(1-\Omega_n)s}}{2} \right)^{\nu_n}.$$

Elle peut alors s'écrire sous la forme

$$f(s) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \sum_{m=m'_n}^{m''_n} a'_m e^{-\lambda_m s}, \qquad \text{où} \quad m''_n + 1 = m'_{n+1}$$

et, pour $m'_n \leqq m \leqq m''_n$,

$$\lambda_m = k_m + (3\nu_n - k_m)\Omega_n,$$

avec

$$k_{m'_n + l} = \nu_n + l \qquad (0 \leqq l \leqq \nu_n,\ m'_n + \nu_n = m''_n);$$

on a aussi

$$a'_{m'_n + l} = 2^{-\nu_n} \binom{l}{\nu_n}.$$

Posons

$$a_m = \alpha_n a'_m \qquad \text{pour} \quad m'_n \leqq m \leqq m''_m.$$

Proposition 1. — *Soient* $\{\nu_n\}$ *et* $\{\Omega_n\}$ *deux suites vérifiant les conditions précédentes, avec de plus* $\Omega_n = O(1/\nu_n)$ *pour* $n \to \infty$. *Supposons que la suite (de nombres complexes)* $\{\alpha_n\}$ *soit telle que* $\overline{\lim\limits_{n \to \infty}} (\operatorname{Log} |\alpha_n| / \nu_n) = 0$. *La série de Dirichlet*

$$f(s) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m e^{-\lambda_m s}$$

a pour abscisse de convergence $\sigma = 0$, *et la suite des sommes partielles de rang* m''_n *converge dans le domaine* D *défini par* $|e^{-s}(1 + e^{-s})| < 2$, *uniformément sur tout compact.*

Pour démontrer cette proposition, on remarque que, dans l'homothétique D_n de D dans le rapport $1/(1 - \Omega_n)$ par rapport à l'origine, on a

$$|e^{-(1+2\Omega_n)s}(1 + e^{-(1-\Omega_n)s})| < 2\, e^{-3\Omega_n \sigma}.$$

La même chose sera vraie pour la série qui se met sous la forme

$$\sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \left(e^{-(1-\Omega_n)s} \frac{1 + e^{-(1-\Omega_n)s}}{2} \right)^{\nu_n},$$

où $\{\nu_n\}$ est une suite croissante de nombres pairs, $\Omega_n \to 0$ (avec $\Omega_0 < 1$), et

$$\nu_{n+1}(1 - \Omega_{n+1}) > 2\nu_n(1 - \Omega_n).$$

Proposition 2. — *Soit* $C(u)$ *une fonction positive, non décroissante sur* $[0, \infty)$, *tendant vers* $+\infty$ *pour* $u \to \infty$, *et telle que* $C(bu) \leqq b\, C(u)$ *pour* $u > 0$, $b \geqq 1$. *Désignons par* $\overset{-1}{C}(x)$ *sa fonction inverse. Supposons que les* Ω_n *soient donnés par* $\Omega_n = 1/\{\beta_n \overset{-1}{C}(\gamma_n \nu_n)\}$ *où les suites* $\{\beta_n\}$, $\{\gamma_n\}$ *et* $\{\nu_n\}$ *sont choisies de façon que*

$$2\nu_{n+1}\Omega_{n+1} < \nu_n \Omega_n < \frac{1}{2}, \qquad \text{avec } \nu_n \textit{ pair} \quad \text{et} \quad \nu_{n+1} > 2\nu_n.$$

Si $\gamma_n \geqq \operatorname{Log} 3$ *et* $\beta_n \to +\infty$, *on a* $|f(s)| = O(e^{C(\varepsilon |t|)})$ *dans* D, *hors des singularités, pour tout* $\varepsilon > 0$, *où* $f(s)$ *est la série considérée dans la proposition* 1 *ou son prolongement analytique direct uniforme à* D.

Si $\beta_n \geqq \beta' > 0$ *et si* $\gamma_n \geqq \max[\operatorname{Log} 3, (5/\beta')]$, *au moins à partir d'un certain rang, on aura*

$$|f(s)| = O(e^{C(|t|)}) \quad \textit{dans } D,$$

hors des singularités. Le même résultat subsiste si $\beta_n \to +0$, *mais* $\gamma_n \beta_n \geqq 5$.

La croissance provient du fait que $D \cap \complement D_n \neq \emptyset$. Pour l'évaluer, on se place dans un borné $D \cap \{s;\ |s| < B\}$ et l'on évalue la somme

des termes pour $n \leqq q = q(\mathrm{B})$ et celle pour $n > q$, où $q(\mathrm{B}) \to \infty$ avec B, et est choisi de façon que

$$5\Omega_q \mathrm{B} \leqq \mathrm{K}, \qquad \text{avec} \quad \mathrm{K} = \mathrm{Log}\,\frac{e^{-\sigma_0}(1 + e^{-\sigma_0})}{2} \qquad \text{si} \quad \sigma_0 < 0$$

(σ_0 est le minimum des $\sigma > -\mathrm{Log}\,2$ pour lesquels on fait l'évaluation), et $\mathrm{K} > 0$ arbitraire si $\sigma_0 = 0$. Dans le cas $\beta_n \to \infty$, il suffit même de prendre $\Omega_n \mathrm{B} \to 0$. Chaque somme est alors $\mathrm{O}(e^{\mathrm{K}\nu_q})$.

La condition $2\nu_{n+1}\Omega_{n+1} < \nu_n \Omega_n$, qui est celle de décroissance des parties fractionnaires des exposants, s'écrit, avec les Ω_n choisis,

$$(\star) \qquad \frac{\overline{\mathrm{C}}^1(\gamma_{n+1}\nu_{n+1})}{\gamma_{n+1}\nu_{n+1}} > 2\,\frac{\beta_n \gamma_n}{\beta_{n+1}\gamma_{n+1}}\,\frac{\overline{\mathrm{C}}^1(\gamma_n \nu_n)}{\gamma_n \nu_n}.$$

1° Si $\beta_n = \nu_n$ et $\gamma_n \nearrow 2$ en croissant, elle est vérifiée pour tous les C et $\{\nu_n\}$ vérifiant les hypothèses déjà faites.

2° Si $\mathrm{C}(u) = u^\theta$, $0 < \theta < 1$, elle l'est encore, avec $\beta_n \equiv \beta'$, et $\nu_n = \nu_n$, où ν est un entier pair tel que

$$0 < \frac{\mathrm{Log}\,\nu}{\mathrm{Log}\,2\nu} \qquad \text{ou bien si} \qquad \lim_{n \to \infty} \frac{\nu_{n+1}}{\nu_n} = +\infty.$$

3° Si l'on suppose $\mathrm{C}(u)/u \to 0$ en décroissant pour $u \to \infty$, en prenant $\beta_n \equiv \beta'$, $\{\gamma_n\}$ croissante et bornée, et $\{\nu_n\}$ assez rapidement croissante pour qu'on ait

$$\frac{\overline{\mathrm{C}}^1(\gamma_{n+1}\nu_{n+1})}{\gamma_{n+1}\nu_{n+1}} > 2\,\frac{\overline{\mathrm{C}}^1(\gamma_n \nu_n)}{\gamma_n \nu_n},$$

la condition $(\star)$ sera encore vérifiée. En particulier, pour $\mathrm{C}(u) = u/\mathrm{Log}^2 u$ ($u > e^2$; on complète — par une fonction linéaire par exemple — pour $u \leqq e^2$), on choisira $\{\nu_n\}$ pour que $\mathrm{Log}\,\nu_{n+1} > \sqrt{2}\,\mathrm{Log}\,\nu_n$.

Applications. — Mentionnons le résultat suivant, obtenu avec le choix 1° ci-dessus : $\Omega(\delta, \mathrm{C}) < \exp\{-\mathrm{K}_1 \mathrm{C}(1/\delta)\}$ pour un certain $\mathrm{K}_1 < 0$ [*cf.* (²) et (³) pour les notations et ce résultat].

De la même façon, avec le choix 2°, on aura

$$\Omega(\delta, \mathrm{C}) < \exp\left\{-\mathrm{K}_1 \delta^{-\frac{\theta}{1-\theta}}\right\};$$

on a aussi [*cf.* (²)], en posant $\mathrm{K}_2 = [(1-\theta)/4e]^{-\theta/(1-\theta)}$

$$\frac{\delta}{4e}\exp\left\{-\mathrm{K}_2 \delta^{-\frac{\theta}{1-\theta}}\right\} \leqq \Omega(\delta, \mathrm{C}).$$

Posons $\overline{\mathrm{E}}^1(x) = x/\overline{\mathrm{C}}^1(x)$ (dans le cas 3°, $\overline{\mathrm{E}}^1(x) \to 0$ en décroissant pour $x \to \infty$), et notons E la fonction inverse de $\overline{\mathrm{E}}^1$. On aura alors, pour α' assez grand [$\alpha' > 4/\alpha$, où le α est celui introduit à la fin de (²)], avec le choix 3°

$$\Omega(\delta, \mathrm{C}) < \exp\{-\mathrm{K}_1 \mathrm{E}(\alpha'\delta)\} \quad \text{pour un certain } \mathrm{K}_1 > 0.$$

Ceci sera valable pour tout $K_1 > 0$ si l'on a

$$\lim_{\delta \to 0} \frac{E(\alpha'' \delta)}{E(\alpha' \delta)} = +\infty \qquad \text{lorsque} \quad \alpha' > \alpha'' \quad \left(> \frac{4}{\alpha} \text{ ici}\right).$$

En particulier, pour $C(u) = u/\text{Log}^2 u$, on aura (pour tout $K_1 > 0$)

$$\frac{\delta}{4e} \exp\left\{ - \frac{\delta^2}{16 e^2} e^{\frac{4e}{\delta}} \right\} \leq \Omega(\delta, C) < \exp\left\{ - K_1 e^{\sqrt{\frac{1}{\alpha' \delta}}} \right\}.$$

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) S. MANDELBROJT, *Ann. Sc. Éc. Norm. sup.*, 71, 1955, p. 301-320.

(2) S. MANDELBROJT, *J. Analyse Math.*, Jérusalem, 1963 (sous presse).

(3) S. MANDELBROJT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 377 et 1202.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les valeurs limites et les nombres dérivés d'une suite de fonctions réelles.* Note (*) de M. **Nicolas Oeconomidis**, présentée par M. Paul Montel.

Lemme 1. — *Si* $\{A_n\}$ *est une suite d'ensembles non vides et compacts, situés dans un espace métrique* X, *telle qu'on ait* $A_{n+1} \subset A_n$ *pour tout* n, *et si* $A = \bigcap_{n=1}^{\infty} A_n$, *alors* (1)

$$\lim_{n=\infty} \operatorname{dist}(A_n, A) = 0.$$

Si $h > 0$ et $B_n = A_n \cap c\, U(A, h)$, il est évident que pour chaque n l'ensemble B_n est compact ou vide et $B_{n+1} \subset B_n$. Si donc $B_n \neq \emptyset$ pour tout n, on a

$$\bigcap_{n=1}^{\infty} B_n \neq \emptyset,$$

mais

$$\bigcap_{n=1}^{\infty} B_n = \bigcap_{n=1}^{\infty} A_n \cap c\, U(A, h) = A \cap c\, U(A, h) = \emptyset;$$

cette contradiction montre qu'il existe un indice N tel qu'on ait $B_n = \emptyset$, ou bien $A_n \subset U(A, h)$ pour tout $n > N$. Mais, $A \subset U(A_n, h)$ pour tout n, par suite $\operatorname{dist}(A_n, A) < h$ pour tout $n > N$, et puisque le nombre $h > 0$ est arbitraire, on a

$$\lim_{n=\infty} \operatorname{dist}(A_n, A) = 0.$$

Lemme 2. — X^{π} *étant la famille de tous les ensembles non vides et bornés, situés dans l'espace métrique* X, *si* A, $A_n \in X^{\pi}$ $(n = 1, 2, \ldots)$ *et* $\lim_{n=\infty} \operatorname{dist}(A_n, A) = 0$, on a (2)

$$\lim_{n=\infty} d(x_0, A_n) = d(x_0, A) \qquad \text{pour chaque} \quad x_0 \in X.$$

On a, en effet,

$$d(x_0, A_n) \leqq d(x_0, A) + \operatorname{dist}(A_n, A) \qquad \text{et} \qquad d(x_0, A) \leqq d(x_0, A_n) + \operatorname{dist}(A_n, A),$$

d'où l'on tire

$$|d(x_0, A_n) - d(x_0, A)| \leqq \operatorname{dist}(A_n, A),$$

et, puisque $\lim_{n=\infty} \operatorname{dist}(A_n, A) = 0$, on a

$$\lim_{n=\infty} d(x_0, A_n) = d(x_0, A).$$

LEMME 3. — R_1^π *étant la famille de tous les ensembles non vides et bornés situés dans l'espace de tous les nombres réels* R_1, *si* $A, A_n \in R_1^\pi$ $(n = 1, 2, \ldots)$ *et* $\lim_{n=\infty} \text{dist}(A_n, A) = 0$, *on a :*

(i) $\lim_{n=\infty} \sup\{x : x \in A_n\} = \sup\{x : x \in A\}$;

(ii) $\lim_{n=\infty} \inf\{x : x \in A_n\} = \inf\{x : x \in A\}$.

Il est évident d'abord que

$$E = A \cup \bigcup_{n=1}^{\infty} A_n \in R_1^\pi.$$

Prenons deux nombres a et b, où a est inférieur à la borne inférieure de E et b supérieur à la borne supérieure de E; il est évident que

$$(1)\quad \begin{cases} \sup\{x : x \in A_n\} = d(a, A_n) + a, & \inf\{x : x \in A_n\} = b - d(b, A_n); \\ \sup\{x : x \in A\} = d(a, A) + a, & \inf\{x : x \in A\} = b - d(b, A). \end{cases}$$

Mais, d'après le lemme 1, on a

$$(2)\qquad \lim_{n=\infty} d(a, A_n) = d(a, A) \quad \text{et} \quad \lim_{n=\infty} d(b, A_n) = d(b, A).$$

Les relations (1) et (2) donnent les relations (i) et (ii).

Considérons maintenant une suite de fonctions réelles $\{f_n(x)\}$, définies sur un ensemble $E \subset R_1$, et supposons que cette suite converge vers la fonction $f(x)$ dans E. Si $x_0 \in E'$ et $h > 0$, on pose

$$E^+(x_0, h) = E \cap (x_0, x_0 + h) \quad \text{et} \quad E^-(x_0, h) = E \cap (x_0 - h, x_0).$$

THÉORÈME 1. — *Si :*

(i) *il existe un nombre* $h > 0$, *tel que*

$$f(E^+(x_0, h)),\quad f_n(E^+(x_0, h)) \in R_1^\pi \qquad (n = 1, 2, \ldots);$$

(ii) *il existe une suite de nombres positifs* $\{t_m\}$, *où*

$$h \geqq t_1 \geqq t_2 \geqq \ldots \geqq t_m \geqq \ldots \quad \text{et} \quad \lim_{m=\infty} t_m = 0,$$

telle que pour chaque nombre $\varepsilon > 0$ *existe un indice* $N(\varepsilon)$, *de façon qu'on ait*

$$\text{dist}(f_n(E^+(x_0, t_m)), f(E^+(x_0, t_m))) < \varepsilon$$

pour tout $n > N(\varepsilon)$ *et pout tout* m, *alors :*

$$\lim_{n=\infty} \varliminf_{x \to x_0+} f_n(x) = \varliminf_{x \to x_0+} f(x) \quad \text{et} \quad \lim_{n=\infty} \varlimsup_{x \to x_0+} f_n(x) = \varlimsup_{x \to x_0+} f(x).$$

Si, en effet,

$$G_n^m = \overline{f_n(E^+(x_0, t_m))}, \qquad G^m = \overline{f(E^+(x_0, t_m))},$$

$$G_n = \bigcap_{m=1}^{\infty} G_n^m \quad \text{et} \quad G = \bigcap_{m=1}^{\infty} G^m,$$

on a

$$(1)\quad \begin{cases} \overline{\lim}_{x \to x_0+} f_n(x) = \sup\{y : y \in G_n\}, & \underline{\lim}_{x \to x_0+} f_n(x) = \inf\{y : y \in G_n\}; \\ \overline{\lim}_{x \to x_0+} f(x) = \sup\{y : y \in G\}, & \underline{\lim}_{x \to x_0+} f(x) = \inf\{y : y \in G\}. \end{cases}$$

D'après le lemme 1, on a

$$\lim_{m=\infty} \operatorname{dist}(G^m, G) = 0;$$

il en résulte que, étant donné un nombre $\varepsilon > 0$, il existe un indice $N_1(\varepsilon)$, tel qu'on ait

$$(2)\qquad \operatorname{dist}(G^m, G) < \frac{\varepsilon}{2} \qquad \text{pour tout} \quad m > N_1(\varepsilon).$$

D'autre part, d'après l'hypothèse (ii), il existe un indice $N_2(\varepsilon)$, tel qu'on ait

$$(3)\qquad \operatorname{dist}(G_n^m, G^m) < \frac{\varepsilon}{2} \qquad \text{pour tout} \quad n > N_2(\varepsilon) \quad \text{et} \quad \text{pour tout } m.$$

Selon (2) et (3), on a

$$(4)\qquad \begin{cases} \operatorname{dist}(G, G_n^m) < \varepsilon, \\ \text{pour chaque couple d'indices} \quad m,\, n > N(\varepsilon) = \max[N_1(\varepsilon), N_2(\varepsilon)]; \end{cases}$$

il en résulte que, si $W_n = \{G_n^m : m > N(\varepsilon)\}$, pour tout $n > N(\varepsilon)$ on a

$$d(G, W_n) \leqq \varepsilon, \qquad \text{où} \quad d(G, W_n) = \sup\{\operatorname{dist}(G, G_n^m) : G_n^m \in W_n\}.$$

Mais $G_n \in \overline{W}_n$, par suite $\operatorname{dist}(G, G_n) \leqq \varepsilon$ pour tout $n > N(\varepsilon)$; il en résulte que

$$(5)\qquad \lim_{n=\infty} (G_n, G) = 0.$$

A l'aide des relations (5), (1) et du lemme 3, on trouve aussitôt les relations

$$\lim_{n=\infty} \underline{\lim}_{x \to x_0+} f_n(x) = \underline{\lim}_{x \to x_0+} f(x) \qquad \text{et} \qquad \lim_{n=\infty} \overline{\lim}_{x \to x_0+} f_n(x) = \overline{\lim}_{x \to x_0+} f(x).$$

On a un théorème pareil pour les valeurs limites à gauche.

Si $f(x)$ est une fonction réelle, définie sur E, on pose

$$I(f, x_0; x) = \frac{f(x) - f(x_0)}{x - x_0}$$

pour chaque $x \in E$ différent de $x_0 \in E \subset E'$.

Une conséquence immédiate du théorème 1 est le théorème suivant :

Théorème 2. — *Si :*

(i) *il existe un nombre $h > 0$, tel que*

$$I(f, x_0; E^+(x_0, h)), \quad I(f_n, x_0; E^+(x_0, h)) \in R_1^+ \qquad (n = 1, 2, \ldots);$$

(ii) *il existe une suite de nombres positifs $\{t_m\}$, où*

$$h \geqq t_1 \geqq t_2 \geqq \ldots \geqq t_m \geqq \ldots \qquad \text{et} \qquad \lim_{m=\infty} t_m = 0,$$

telle que pour chaque nombre $\varepsilon > 0$ *existe un indice* $N(\varepsilon)$, *de façon qu'on ait*

$$\mathrm{dist}(\mathrm{I}(f_n, x_0; \mathrm{E}^+(x_0, t_m)), \mathrm{I}(f, x_0; \mathrm{E}^+(x_0, t_m))) < \varepsilon$$

pour tout $n > N(\varepsilon)$ *et pour tout* m, *alors :*

$$\lim_{n=\infty} \mathrm{D}_+ f_n(x_0) = \mathrm{D}_+ f(x_0) \quad \text{et} \quad \lim_{n=\infty} \mathrm{D}^+ f_n(x_0) = \mathrm{D}^+ f(x_0).$$

On a un théorème pareil pour les nombres dérivés à gauche.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) Pour la notation dist (A_n, A), *voir* CASIMIR KURATOWSKI, *Topologie*, I, Warszawa, 1952, p. 106.

(2) Pour la notation $d(x_0, A)$, *voir* F. HAUSDORFF, *Mengenlehre*, Berlin-Leipzig, 1927, p. 145.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Une généralisation de certaines formules de Montel.* Note (*) de M. **Dragiša Mitrović**, présentée par M. Paul Montel.

Formules concernant les zéros et les pôles d'une fonction méromorphe et généralisant celles de Cauchy, Jensen, Petrovitch et Montel.

Dans une Note (¹) M. Petrovitch a obtenu des formules contenant comme cas particuliers la formule de Cauchy et celle de Jensen. La première donne la différence entre le nombre des zéros et celui des pôles d'une fonction méromorphe dans un cercle. La deuxième lie les modules des zéros et ceux des pôles au module de la fonction sur la circonférence. M. Petrovitch s'est borné à la classe des fonctions analytiques qui sont réelles sur l'axe réel.

En reprenant le même problème, P. Montel a été conduit à étendre les formules de M. Petrovitch en opérant avec les fonctions analytiques générales (²).

Ce qui caractérise les nombreuses généralisations de la formule de Jensen dans les diverses directions, c'est toujours la présence des fonctions méromorphes. Le but de cette Note est le suivant : établir les formules analogues à celles de Montel-Petrovitch dans lesquelles interviennent les points singuliers isolés.

Lemme 1. — *Soit $f(z)$ une fonction uniforme et régulière dans le cercle C : $|z| \leq R < \infty$, sauf en un nombre fini de points singuliers b_k ($k = 1, 2, \ldots, m$) intérieurs à C. Soient a_j ($j = 1, 2, \ldots, p$) les zéros de $f(z)$ situés dans C, chacun d'eux étant compté avec son degré de multiplicité. Si l'origine n'est ni un point singulier ni un zéro pour $f(z)$, on a*

$$(1)\qquad \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \log|f(Re^{it})|\,dt = \log|f(0)| + \sum_{j=1}^{m} \log\frac{R}{|a_j|} + \sum_{k=1}^{\infty} B_{1,k}\log\frac{R}{|b_k|} + \operatorname{Re}\sum_{k=1}^{m}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n B_{n+1,k}}{nb_k^n},$$

où les $B_{n,k}$ désignent les coefficients de la partie principale de $f'(z)/f(z)$ aux points b_k.

La démonstration est fondée sur l'évaluation de l'intégrale

$$\frac{1}{2\pi i}\int_C \frac{\log f(z)}{z}\,dz$$

à l'aide de la théorie classique des résidus. Nous en citons seulement quelques faits : la valeur de l'intégrale de $[f'(z)\log z/f(z)]$ sur le cercle $|z - b_k| = \varepsilon$ est égale à $B_{1,k}\log b_k - \sum_{n=1}^{\infty}[(-1)^n B_{n+1,k}/nb_k^n]$; la limite de la variation

de $\log z \log f(z)$ sur le cercle $|z - b_k| = \varepsilon$ est égale à $2\pi i B_{1,k} \log b_k$ lorsque $\varepsilon \to 0$; les nombres $B_{1,k}$ sont des nombres entiers (positifs, négatifs ou nuls).

LEMME 2. — *Si la fonction $f(z)$ satisfait aux conditions du lemme 1 (l'origine incluse), alors*

$$(2) \qquad \frac{1}{2\pi i}\int_C \frac{f'(z)\,dz}{f(z)} = N + \sum_{k=1}^{m} B_{1,k},$$

N *étant le nombre total des zéros.*

Soit $\mathcal{H}$ la classe des fonctions réelles, continues et orthogonales à la suite des fonctions $\{\cos nt\}$ $(n = 1, 2, \ldots)$ dans l'intervalle $[0, 2\pi]$. On supposera que les valeurs moyennes d'éléments de $\mathcal{H}$ ne sont pas nulles dans $[0, 2\pi]$.

Désignons le second membre de la formule (1) par $\mathcal{F}(f)$ et posons

$$F(z) = \frac{z f'(z)}{f(z)}.$$

THÉORÈME 1. — *Soit $f(z)$ une fonction qui satisfait aux conditions du lemme 1. Si $h(t) \in \mathcal{H}$, on a*

$$(3) \qquad \int_0^{2\pi} h(t)\,\frac{\log f(z) + \log f(\bar{z})}{2}\,dt = \mathcal{F}(f)\int_0^{2\pi} h(t)\,dt.$$

THÉORÈME 2. — *Soit $f(z)$ une fonction qui satisfait aux conditions du lemme 2. Si $h(t) \in \mathcal{H}$, on a*

$$(4) \qquad \int_0^{2\pi} h(t)\,\frac{F(z) + F(\bar{z})}{2}\,dt = \left\{N + \sum_{k=1}^{m} B_{1,k}\right\}\int_0^{2\pi} h(t)\,dt.$$

La démonstration de ces théorèmes est essentiellement fondée sur certains résultats de Montel [2] et sur un théorème de Fejér relatif aux séries de Fourier.

Supposons maintenant que les points b_k soient les pôles de $f(z)$. Alors, les nombres $B_{1,k}$ changés de signe, représentent l'ordre de ces pôles. En même temps, la double somme dans (3) disparaît et l'on obtient de (3) et (4) les formules établies par Montel. En outre, si $f(z)$ est réel avec z, on retrouve les formules de Petrovitch.

Soit $f(z)$ une fonction uniforme et régulière dans tout le plan, sauf en un nombre fini de points singuliers b_k à distance finie de l'origine ($b_k \neq 0$). Dans ce cas, de la formule (1), on peut obtenir des renseignements sur la somme $\sum B_{1,k}$ des résidus logarithmiques de la fonction $f(z)$ aux points b_k, si $f(z)$ satisfait à certaines conditions simples lorsque $z \to \infty$.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) M. PETROVITCH, *Nouv. Ann. Math.*, 4, n° 8, 1908, p. 1-15.

(2) P. MONTEL, *Publ. Math. Univ. Belgrade*, 6-7, 1938, p. 174-182.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement hypersonique asymptotique d'un gaz parfait non visqueux non conducteur de la chaleur sur une plaque plane émoussée symétrique sans incidence.* Note (*) de Mlle **Denise Vallée** et M. **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

1. L'épaisseur de la plaque est a, son coefficient de résistance aérodynamique est C_x, le nombre de Mach de l'écoulement incident, de vitesse U_∞, est infiniment grand; dans ces conditions, on se propose de montrer ici que l'équation cartésienne de l'onde de choc est, asymptotiquement,

$$(1)\quad a^{-1}y_0 = F_0(\gamma)\left(C_x^{\frac{1}{2}}a^{-1}x_0\right)^{\frac{2}{3}}\left\{1 - F_1(\gamma)\,C_x^{\frac{\gamma-2}{\gamma}}\left(C_x^{\frac{1}{2}}a^{-1}x_0\right)^{-\frac{4(\gamma-1)}{3\gamma}}\int_0^\infty [\sin\xi(y)]^{\frac{1}{\gamma}}\,dy + \ldots\right\},$$

où $F_0(\gamma)$ et $F_1(\gamma)$ sont fonctions du rapport des chaleurs spécifiques et où l'intégrale $\int_0^\infty \sin^{1/\gamma}\xi\,dy$ est étendue à toute l'onde de choc, depuis l'axe de symétrie jusqu'à l'infini, $\xi(y)$ désignant l'angle local d'inclinaison, considéré comme fonction de la distance à l'axe Ox_0.

2. Aux coordonnées cartésiennes x_0 et y_0 on substitue y, ordonnée du point sur le choc ayant même abscisse que le point considéré, et z, ordonnée du point d'impact de la ligne de courant sur le choc. Selon la méthode inverse de Yakura ([1]), $[\sin\xi(y)]^{2/\gamma} = h(y)$ est choisie comme fonction inconnue auxiliaire, pour représenter en termes de cette fonction, développée asymptotiquement *a priori* pour les grandes valeurs de y, l'écoulement qui lui correspond en aval de l'onde de choc. On utilise la pression $p = p_c(y)\,\bar{p}(y, z)$ et les deux composantes de la vitesse

$$u = u_c(y)\,\bar{u}(y, z), \qquad v = v_c(y)\,\bar{v}(y, z),$$

avec les conditions $\bar{p} = \bar{u} = \bar{v} = 1$ en $z = y$, sur le choc. On construit pour $\bar{p}$, $\bar{u}$, $\bar{v}$, des développements asymptotiques distaux ($y \to \infty$, $z/y = t$ fixé) et proximaux ($y \to \infty$, z fixé), par résolution de systèmes différentiels avec raccord selon la technique de Kaplun et Lagerstrom ([2]).

3. Il est tiré avantage du large arbitraire sur la forme du développement asymptotique de $h(y)$ pour satisfaire à la relation

$$(2)\quad \begin{cases} \left(y - \dfrac{a}{2}\right)h(y) = \displaystyle\int_0^y S(y, z)\,h(z)\,dz, \\ S(y, z) = (\gamma - 1)(\gamma + 1)^{-1}(\bar{p})^{-\frac{1}{\gamma}}\,U_\infty\{u_c(y)\,\bar{u}(y, z)\}^{-1}, \end{cases}$$

laquelle exprime que l'obstacle est une plaque plane émoussée symétrique d'épaisseur a. Cela impose, en définitive, le choix suivant :

$$(3)\quad h(y) \cong h_0 y^{-\frac{1}{\gamma}}\left\{1 + h_1 y^{-\frac{2(\gamma-1)}{\gamma}} + h_2 y^{-1} + \ldots\right\}, \qquad \frac{4}{3} < \gamma < 2.$$

4. La forme générale du développement distal est, par exemple, pour la pression :

$$(4)\quad \bar{p}(y, ty) = p^*(y, t) = p_0^*(t) + h_1 y^{-\frac{2(\gamma-1)}{\gamma}} p_1^*(t) + [h_0^\gamma p_{20}^*(t) + h_2 p_{21}^*(t)] y^{-1} + \ldots,$$

et les équations sont les suivantes :

$$(5)\quad \begin{cases} \dfrac{dp_1^*}{dt} - t\dfrac{dv_1^*}{dt} - \dfrac{5\gamma-4}{2\gamma} v_1^* = (\gamma-1) v_0^*, \\ \dfrac{dv_1^*}{dt} - \dfrac{\gamma-1}{2\gamma}\left(t\dfrac{d}{dt} + \dfrac{2(\gamma-1)}{\gamma}\right)\left\{(p_0^*)^{-\frac{\gamma+1}{\gamma}} t^{-\frac{1}{\gamma}} p_1^* - \gamma\left(t^{-\frac{2(\gamma-1)}{\gamma}} - 1\right) t^{-\frac{1}{\gamma}} (p_0^*)^{-\frac{1}{\gamma}}\right\} = 0, \end{cases}$$

avec $p_1^*(1) = v_1^*(1) = 0$; p_0^* et v_0^* vérifiant le système différentiel de Sedov ([3]), aux notations près. De là on déduit

$$(6)\quad S_0^* = (\gamma-1)(\gamma+1)^{-1}(p_0^*)^{-\frac{1}{\gamma}}, \qquad S_1^* = -(\gamma-1)(\gamma+1)^{-1}\gamma^{-1}(p_0^*)^{-\frac{\gamma+1}{\gamma}} p_1^*.$$

Au voisinage de $t = 0$, p_1^* reste fini, alors que

$$(7)\quad v_1^* \cong -\frac{1}{2}(p_0^*(0))^{-\frac{1}{\gamma}} t^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}} + A(\gamma) + \ldots.$$

5. La forme du développement proximal est suggérée par les conditions de raccord qui conduisent à poser

$$\bar{p}(y, z) = \tilde{p}(y, z), \qquad \bar{S}(y, z) = \tilde{S}(y, z), \qquad \bar{v}(y, z) = y^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}} \tilde{v}(y, z)$$

et à écrire, pour chaque fonction tildée, un développement proximal de la forme générale

$$(8)\quad \tilde{p}(y, z) = \tilde{p}_0(z) + y^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}} \tilde{p}_1(z) + \ldots;$$

d'ailleurs,

$$\tilde{p}_0 = p_0^*(0), \qquad \tilde{p}_1 \equiv 0, \qquad \tilde{S}_0 = (\gamma-1)(\gamma+1)^{-1}(p_0^*(0))^{-\frac{1}{\gamma}},$$
$$\tilde{S}_1 = 2\gamma(\gamma-1)(\gamma+1)^{-3} h_0^{\gamma-1} (p_0^*(0))^{\frac{\gamma-2}{\gamma}} h(z),$$

alors que la considération de $\tilde{v}_1$ est superflue, si ce n'est pour satisfaire en détail aux conditions de raccord.

6. Il est noté

$$I^*(z, t) = y\int_t^1 h(ty)\, S^*(y, t)\, dt, \qquad \tilde{I}(y, z) = \int_0^z h(z)\, \tilde{S}(y, z)\, dz,$$

moyennant quoi la relation (2) doit être interprétée dans le sens asymptotique suivant : l'expression

$$\tilde{I}(y, z) + I^*\left(y, \frac{z}{y}\right) - \left(y - \frac{a}{2}\right) h(y) = \Phi(y, z)$$

est développable en y sous la forme

$$\Phi(y, z) \cong y^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \Phi_0(z) + \Phi_1(z) + y^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}} \Phi_2(z) + \ldots$$

et Φ_0, Φ_1, Φ_2, doivent avoir des développements asymptotiques en z identiquement nuls. Le calcul conduit aux conditions

$$\Phi_0 \cong h_0 \left\{ \int_0^1 S_0^*(t)\, t^{-\frac{1}{\gamma}}\, dt - 1 \right\} = 0, \tag{9}$$

$$\Phi_1 \cong S_0^*(0) \int_0^\infty \left(h(z) - h_0 z^{-\frac{1}{\gamma}} \right) dz = 0, \tag{10}$$

$$\begin{aligned} \Phi_2 \cong & \int_0^\infty h(z)\, \tilde{S}_1(z)\, dz \\ & - h_0 h_1 \left\{ 1 + \gamma(\gamma - 1)^{-1} S_0^*(0) \right. \\ & \left. - \int_0^1 \left([S_0^*(t) - S_0^*(0)]\, t^{-\frac{2(\gamma-1)}{\gamma}} + S_1^*(t) \right) t^{-\frac{1}{\gamma}}\, dt \right\} = 0. \end{aligned} \tag{11}$$

7. La condition (9) est identiquement vérifiée; en fait, elle impose le choix de l'exposant α_0 dans la forme *a priori* $h(y) \cong h_0\, y^{-\alpha_0} + \ldots$. La condition (10) détermine le coefficient h_0, alors que (11) détermine h_1.

8. En effectuant le bilan énergétique en axes liés à l'écoulement amont, il vient

$$\begin{aligned} a C_x = \; & 8(\gamma + 1)^{-2} h_0^\gamma \int_0^1 (p_0^* \rho_0^{*-1} + v_0^{*2})\, dt \\ & + 8(\gamma + 1)^{-2} h_0^{\gamma-1} (p_0^*(0))^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} y^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}} \int_0^\infty \left(h(z) - h_0 z^{-\frac{1}{\gamma}} \right) dz \\ & + 8(\gamma + 1)^{-2} h_0^\gamma y^{-\frac{2(\gamma-1)}{\gamma}} \left\{ h_1 \left| \overline{\int_0^1} (\gamma [p_0^* \rho_0^{*-1} + v_0^{*2}] \right. \right. \\ & \qquad + \rho_0^{*-2} [\rho_0^* p_1^* - \rho_1^* p_0^*] + 2 v_0^* v_1^*)\, dt \\ & \qquad \left. + 2\gamma(2-\gamma)(\gamma+1)^{-2} (p_0^*(0))^{\frac{2(\gamma-1)}{\gamma}} h_0^{\gamma-2} \int_0^\infty h^2(z)\, dz \right\} + \ldots \end{aligned} \tag{12}$$

D'après (10), on a

$$\int_0^\infty \left[h(z) - h_0 z^{-\frac{1}{\gamma}} \right] dz = 0;$$

par ailleurs, en utilisant l'équation de l'énergie et en intégrant la seconde équation (5), on montre que le coefficient de $y^{-2(\gamma-1)/\gamma}$ dans (12) est nul lorsque (11) est vérifiée. En définitive, $a^{-1} h_0^\gamma$ ne dépend que de C_x et de la solution du système distal « zéro », h_1 dépend de toute la forme de l'onde de choc et aussi de la solution des systèmes distaux « zéro » et « un ». Après retour aux coordonnées cartésiennes x_0, y_0, la formule (1) est obtenue.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) J.-P. Guiraud, article dans Publication *O.N.E.R.A.*, nº 102.

(2) S. Kaplun et P. A. Lagerstrom, *J. Mathem. and Mech.*, 6, nº 5, 1957, p. 585-606.

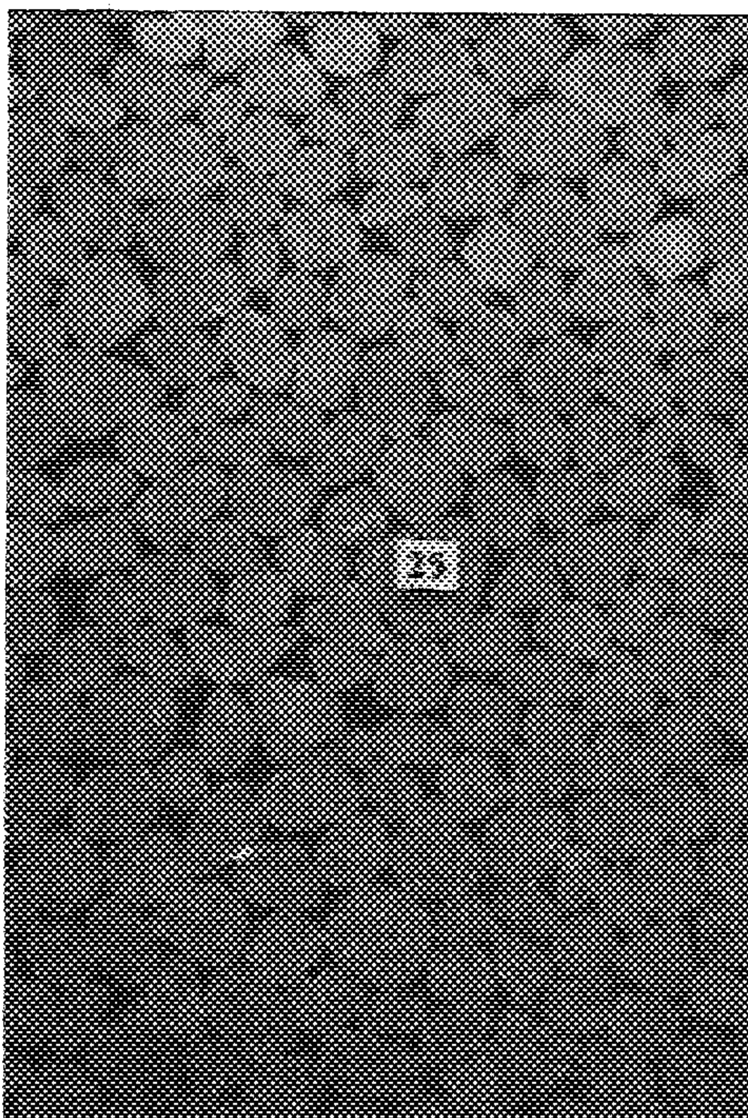
(3) L. I. Sedov, *Similitary and dimensional methods in mechanics*, Academic Press, 1959, p. 219-223.

(4) J. Yakura, article dans *Hypersonic flow research*, Ed. Riddell, Academic Press, 1962, p. 421-470.

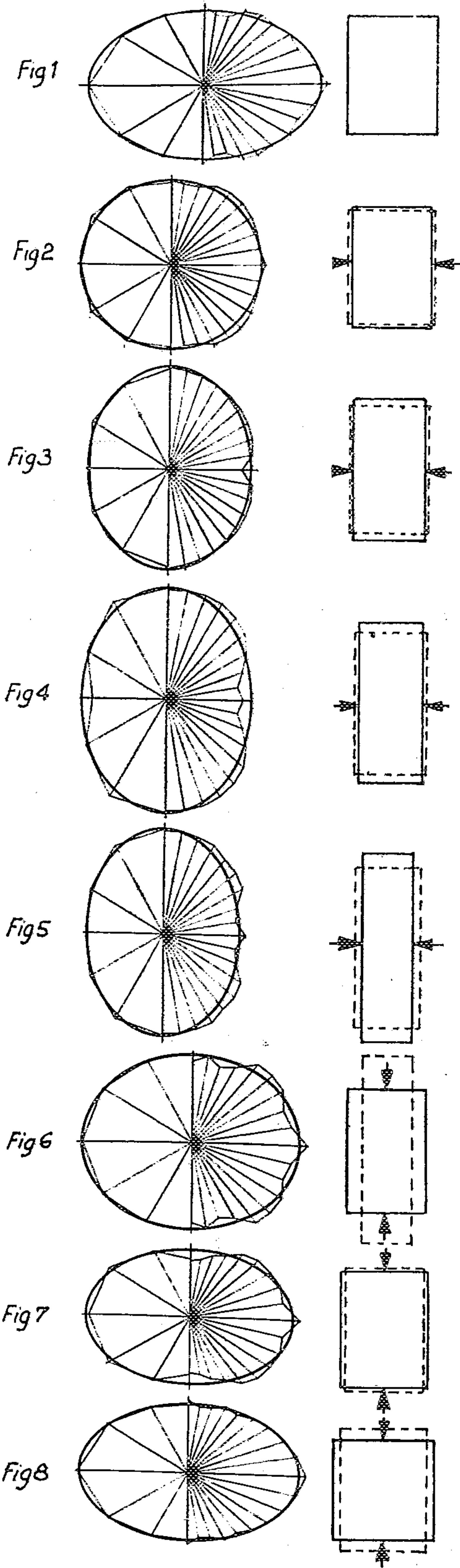
(O.N.E.R.A., Châtillon-sous-Bagneux, Seine.)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *La comparaison qualitative entre l'anisotropie mécanique et l'anisotropie de structure des milieux pulvérulents.* Note (*) de MM. JEAN BIAREZ et KLAUS WIENDIECK, présentée par M. Albert Caquot.

Nous avons précédemment mis en évidence l'anisotropie mécanique des milieux pulvérulents composés de billes de verre ou de sable [(1), (2)]. L'expérience montre que l'anisotropie des propriétés mécaniques dépend du mode de fabrication de l'échantillon ainsi que de l'histoire des déformations irréversibles; en outre, on note que l'influence du passé peut être effacée par une grande déformation.



Pour tenter d'expliquer ces phénomènes, nous avons observé les modifications de la structure géométrique d'un milieu pulvérulent plan soumis à diverses déformations irréversibles. Soit un milieu formé d'un empilage de cylindres parallèles de section quelconque convexe, situés entre deux plaques de verre *(photo)*. Pour caractériser la géométrie du milieu, nous avons utilisé une image représentant l'orientation des plans de contact entre éléments. En pratique, on divise le plan en angles de 10°, et l'on porte sur chaque bissectrice une longueur égale au nombre de plans de contacts situés dans cet angle; on obtient ainsi une courbe symétrique par rapport à l'origine. Nous dirons que le milieu est géométriquement isotrope si cette courbe est un cercle.


Fig 1
Fig2
Fig3
Fig4
Fig5
Fig6
Fig7
Fig8

Si l'échantillon est formé en laissant tomber les éléments entre les plaques de verre, on obtient une courbe ayant une forme voisine d'une ellipse (*fig.* 1); l'échantillon comporte plus de plans horizontaux. Soit a et b les axes de l'ellipse moyenne; nous appellerons *coefficient d'anisotropie géométrique :*

$$A = \frac{a - b}{a + b}.$$

L'anisotropie est réduite par vibration (A = 0,09 au lieu de 0,24). L'anisotropie initiale semble plus forte pour les faibles densités (*fig.* 10).

Si l'on comprime l'échantillon selon une direction horizontale, le nombre des plans de contact horizontaux décroît au profit des plans verticaux (*fig.* 2 et 3); l'anisotropie géométrique diminue, puis change d'orientation,

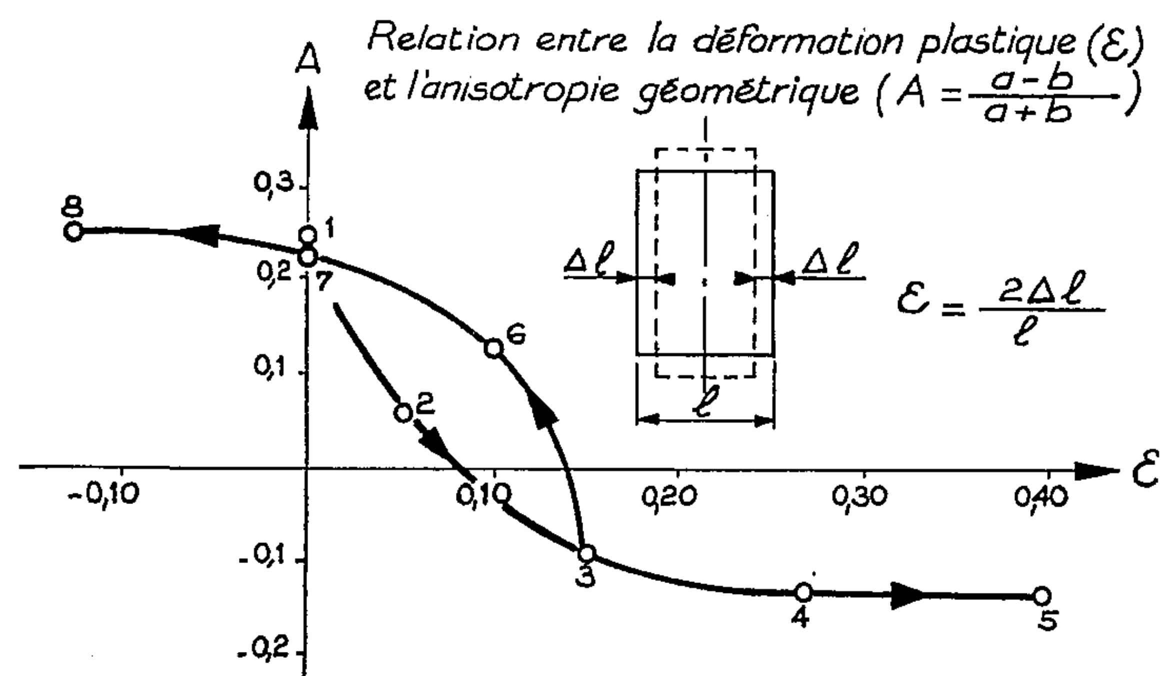


Fig. 9.

et croît jusqu'à une valeur maximale pour une déformation d'environ 20 %; la courbe d'anisotropie devient alors constante quelle que soit la grandeur de la déformation (*fig.* 4, 5 et 9); ceci correspond au domaine de « plasticité parfaite » où le tenseur des contraintes est indépendant de la grandeur de la déformation.

Si l'on effectue, après la compression précédente, dans le sens horizontal (*fig.* 1, 2 et 3), une compression dans le sens vertical (*fig.* 6, 7, 8 et 9), l'anisotropie géométrique décroît, change d'orientation et croît jusqu'à un maximum pour une déformation d'environ 20 %. La grandeur de l'anisotropie géométrique finale est approximativement la même, seule l'orientation de la courbe d'anisotropie est modifiée; elle coïncide avec la direction de la déformation.

La courbe d'anisotropie géométrique est en général de forme quelconque; elle présente ici deux axes de symétrie car les directions principales des déformations sont restées constantes pendant toute l'histoire de la déformation et parallèles à la direction de la pesanteur qui a créé l'anisotropie d'origine.

Des résultats analogues ont été obtenus sur un empilage de cylindres de section circulaire.

Les expériences précédentes semblent indiquer un lien entre l'anisotropie de la loi mécanique liant les tenseurs contraintes et déformations, et l'anisotropie de la structure géométrique du milieu. Ce lien peut être rapproché de celui qu'on rencontre dans l'écrouissage des métaux.

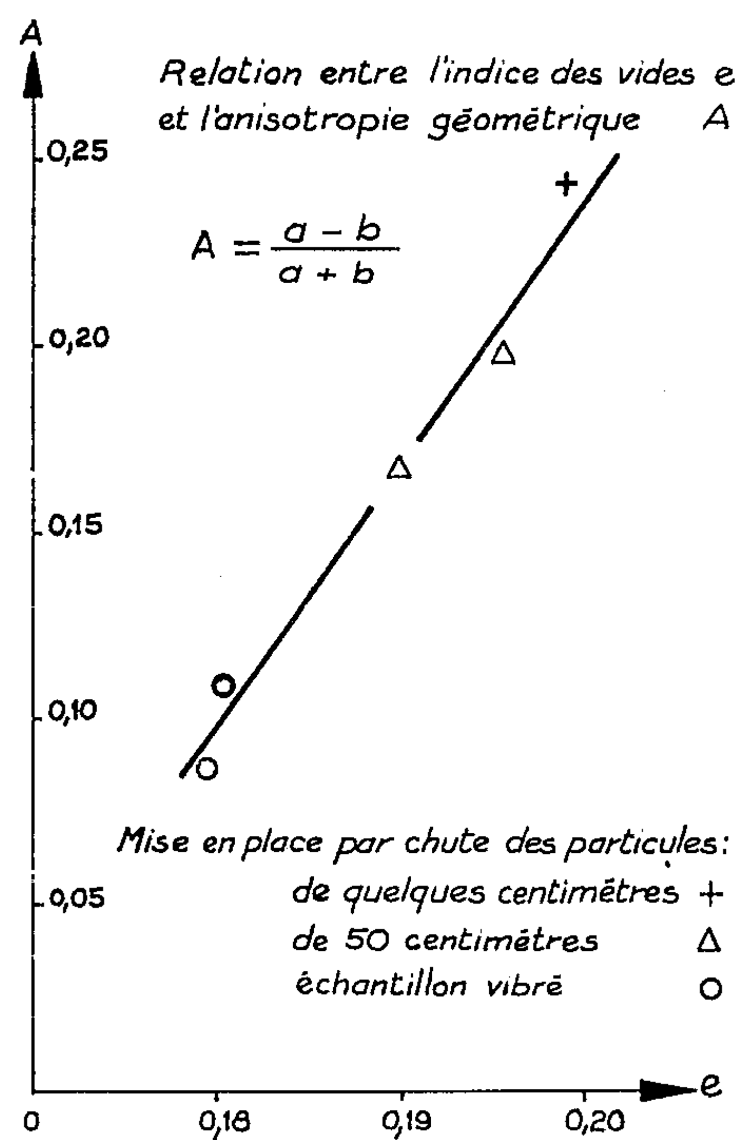


Fig. 10.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(¹) J. BIAREZ, *Contribution à l'étude des propriétés mécaniques des sols et des matériaux pulvérulents* (*Thèse de Doctorat ès sciences*, Grenoble, 1962).

(²) J. BIAREZ et K. WIENDIECK, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2712.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *La systématisation des observations de la couronne solaire monochromatique.* Note (*) de M. **Jean Rösch**, présentée par M. André Lallemand.

On éprouve de plus en plus le besoin de tirer des observations de la couronne solaire des informations sur la densité électronique, les températures électronique et d'ionisation, les mouvements turbulents. Hormis la densité électronique, toutes les autres quantités résultent directement des observations de la couronne d'émission. La présente Note se propose de faire le bilan des avantages théoriques et pratiques des diverses méthodes d'observation de cette émission monochromatique quant à la quantité et à l'intérêt de l'information qu'elles permettent de recueillir.

Trois types d'appareils sont en service, qui se distinguent fondamentalement par le fait que l'un (monochromateur de Lyot) donne en une seule opération une image d'une étendue finie de la couronne, qu'un second (spectrographe) en donne une portion très petite du premier ordre (étendue couverte par la fente), et qu'un troisième (coronomètre de Lyot) ne fournit à un instant donné que l'intensité sur une étendue très petite du second ordre (trou d'exploration). De là vient qu'entre les ordres de grandeur de leur rendement existent des différences incompressibles qui représentent le prix payé pour les avantages qu'ils offrent respectivement.

Par contre, ces caractères dimensionnels mis à part, le rapprochement des performances numériquement mesurées de ces appareils met en évidence des propriétés non immuables tenant au mode de réalisation. On trouve ainsi, d'une part, que le monochromateur est environ 10 fois moins sensible que le spectrographe, surtout en raison de pertes de lumière qu'on pourrait réduire par une construction plus compliquée; d'autre part, que le coronomètre, dans son emploi spécifique, est de l'ordre de 1000 fois moins sensible que ce que laisse prévoir son rendement quantique, ceci tenant pour la plus large part à ce que la constante de temps doit être choisie très longue quand on veut extraire le signal d'un fond parasite considérable.

Examinons maintenant les conditions optimales d'emploi de chacun des appareils :

a. Le monochromateur, du fait qu'il donne une image entière, donc une double infinité d'informations spatiales, est irremplaçable pour les études sur la morphologie et l'évolution rapide des structures coronales. Mais il ne fournit cette image que dans une bande passante unique, dont on ne peut déduire une largeur ou un déplacement de raie; l'intensité mesurée est même fonction de cette largeur et de ce déplacement inconnus. De plus, la soustraction de la brillance du ciel, possible, n'est pas facile. Il ne paraît donc pas indiqué d'utiliser le monochromateur à des mesures autres que topographiques. Mais alors, les poses étant assez courtes dans l'échelle

de temps des phénomènes coronaux connus, il y a intérêt à faire de la *cinématographie* des structures coronales, sans qu'il soit besoin pour l'instant d'avoir recours à la photographie électronique.

b. Le coronomètre, à l'opposé, isole un signal unique à un instant donné, mais permet, en contrepartie, d'en retrancher par voie électrique un signal parasite, même si la différence relative est très petite. L'isolement de ce signal fait perdre un temps considérable qu'on rattrape en partie au détriment de la définition de l'image. Le coronomètre ne saurait donc concurrencer les autres appareils dans les cas où ils fonctionnent normalement; par contre, il est le seul utilisable lorsque ceux-ci sont rendus inefficaces par la lumière parasite. Il a donc deux applications évidentes : d'une part, la multiplication des observations de routine de l'intensité de la basse couronne en vue des études synoptiques, grâce à la possibilité de l'employer en des stations à faible nébulosité annuelle mais à ciel diffusant; d'autre part l'extension des mesures à une grande distance du bord solaire, atteignant la région des phénomènes radioélectriques, dans les stations bénéficiant d'un ciel peu diffusant. Dans les deux cas, on est encore peu exigeant quant à la résolution angulaire. Cependant, des améliorations ultérieures dans la réalisation pourraient permettre, selon les besoins, une résolution plus fine ou une constante de temps plus courte.

c. A mi-chemin, le spectrographe fournit une simple infinité d'informations spatiales (le long de la fente) mais les multiplie par des informations en différentes longueurs d'onde en remplaçant sur la plaque l'image d'un point voisin dans la même bande passante par celle du même point dans une longueur d'onde voisine. Il est donc beaucoup plus propre que le monochromateur à l'étude des conditions physiques locales, d'autant plus que la correction de lumière parasite est facile. Sa faiblesse essentielle est de donner ces informations sur un nombre plus réduit de points ou d'exiger une longue observation pour les obtenir sur toute la couronne. Cependant, il suffirait de 4 à 6 h pour avoir un *spectrocoronogramme* complet avec la même résolution qu'une image fournie par un monochromateur, et même, plus exactement, les intensités, vitesses radiales et largeurs de raies en tous points. L'association à un spectrographe d'une caméra électronique permettrait d'obtenir ce résultat en quelques minutes. Mais déjà la photographie classique est capable de donner en quelques dizaines de minutes une information complète sur, par exemple, une région active couvrant 10 à 20° de latitude. Bien entendu, en raison même de la quantité d'information recueillie, il importe de pouvoir l'analyser et la stocker de façon aussi automatique que possible; comme les variables (angle de position, distance au bord, intensité, longueur d'onde, intensité du fond) sont bien séparées, le problème de la mise sur cartes perforées n'offre aucune difficulté de principe.

d. Un mode intermédiaire d'observation consiste à associer un récepteur photoélectrique à un spectrographe, avec balayage en longueur d'onde.

Cette méthode donne autant d'information spectrale que la photographie, mais sur un point unique à un instant donné, comme le coronomètre. La perte de temps qui en résulte n'est rachetée que partiellement par le meilleur rendement quantique, sauf dans les régions spectrales où l'émulsion photographique devient très peu sensible, comme le proche infrarouge; c'est donc dans ces régions que cette méthode a sa place.

En conclusion, il apparaît qu'un équipement complet pour l'observation de la couronne monochromatique dans une station bénéficiant d'un ciel non diffusant devrait comprendre :

— un ou des monochromateurs Lyot munis de caméras cinématographiques, pour les études morphologiques et le repérage des régions méritant d'être étudiées plus en détail. La meilleure combinaison consisterait en un filtre donnant principalement la raie verte 5 303 Å (Fe XIV) et secondairement la raie jaune 5 694 Å (Ca XV), et un filtre donnant principalement la raie rouge 6 374 Å (Fe X) et secondairement la raie rouge 6 702 Å (Ni XV), de façon à couvrir une gamme étendue de potentiels d'ionisation;

— un coronomètre explorant la couronne à partir d'un demi-rayon solaire du bord et au-delà, dans les raies 5 303 et 6 374 Å;

— un ou plusieurs spectrographes de dispersion modérée équipés pour balayer la couronne en angle de position, jusqu'à un demi-rayon solaire du bord, soit à intervalles de quelques degrés pour obtenir par interpolation en angle de position une carte entière des intensités, largeurs de raies et vitesses radiales, soit à intervalles serrés pour couvrir une région active. Les raies 5 303 et 6 374 Å seront les premières observées pour des raisons de commodité, mais d'ores et déjà, les raies 3 388 Å (Fe XIII) et 7 892 Å (Fe XI) sont accessibles pratiquement. Une installation de dépouillement automatique devra être associée à ces spectrographes;

— enfin, un ou des spectrographes à grande dispersion pour les études locales plus détaillées.

Une publication ultérieure décrira l'appareillage réalisé à l'Observatoire du Pic du Midi suivant ces idées directrices.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(*Observatoire du Pic du Midi.*)

THERMIQUE. — *Remarques théoriques sur la structure cellulaire de G. Francia.* Note (*) de MM. **Marcel Perrot**, **Paulin Gallet**, **Jacques Gervais** et **Alain Ropké**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Introduction. — Les structures cellulaires de G. Francia ont pour but de limiter l'énergie ré-irradiée par une surface, de base B, noire, conductrice et isolée thermiquement, exposée normalement aux rayons solaires (S) (*fig.* 1). Elles permettent donc d'augmenter la température limite atteinte par B. Ces cellules peuvent, en particulier, être constituées par des éléments prismatiques ou des plans parallèles entre eux. Les températures atteintes par B diffèrent selon la forme de ces éléments. M. Francia [1] a montré qu'à part deux discontinuités localisées aux extrémités B et E des parois de chaque cellule, la température T le long de la paroi, supposée noire et non conductrice, varie selon une loi linéaire en T^4. Nous avons montré [2] sans tenir compte des discontinuités et en supposant parallèles les rayons solaires, que pour une cellule prismatique de hauteur H dont la base B est un carré de côté a (*fig.* 1), on pouvait déterminer, par une méthode simple utilisant la notion de facteur d'angle, la puissance P_B perdue par B en fonction du rapport $H/a = h$; soit

$$(1)\qquad P_B = (T_B^4 - T_E^4)\left(1 - \frac{4}{h}\int_0^h F_{B,x}\,dx\right),$$

T_B et T_E étant les températures respectives de la base B et de l'ouverture E. Le facteur d'angle [3], celui d'un onglet, est donné par la relation

$$(2)\qquad F_{B,x} = \frac{1}{4} + \frac{1}{\pi}\left[\frac{x^2}{4}\,\mathrm{Log}\left[\frac{(2+x^2)\,x^2}{(1+x^2)^2}\right] + x\,\mathrm{Arc\,tg}\,\frac{1}{x} - \sqrt{1+x^2}\,\mathrm{Arc\,tg}\,\frac{1}{\sqrt{1+x^2}}\right].$$

Un calcul approché de (1) donne

$$(3)\qquad P_B = (T_B^4 - T_E^4)\,A_1,$$

avec

$$A_1 = \frac{3{,}85 \cdot 10^{-8}}{h} \qquad \text{et} \qquad T_E = \text{température ambiante.}$$

A l'équilibre $P_B = E$ (éclairement énergétique) $= 1000\ \mathrm{W/m^2}$; pour $h = 100$, on déduit $T_B = 1260\,^\circ\mathrm{K}$.

Cellules à plans parallèles. — Nous avons appliqué la méthode précédente au cas des cellules constituées de surfaces planes parallèles de hauteur H et de longueur indéfinie (*fig.* 2). Les surfaces en regard sont distantes de a. On obtient, dans ce cas,

$$(4)\qquad P_b = a M_B - a M_E F_{E,B} - 2\int_0^H M_x F_{dx,B}\,dx.$$

P_b est égal à la puissance reçue du soleil par $b = a \times 1$ de la base B. $a\,M_B$; $a\,M_E\,F_{E,B}$; $dx\,M_x\,F_{dx,B}$ étant respectivement : la puissance rayonnée par l'élément b de la base B, la puissance rayonnée par l'ouverture vers le fond et la puissance rayonnée par la surface dx vers le fond. M_B; M_E; M_x étant les émittances énergétiques des surfaces noires B, E, dx. L'application des relations de réciprocité pour les facteurs d'angle et du théorème des accroissements finis pour $F_{dx,B}$, nous permet d'écrire

$$(5) \qquad P_b = aM_B - aM_E F - 2a\int_0^H M_x F'_{B,x}\,dx,$$

$$(6) \qquad P_b = aM_B - aM_E F - 2[aM_x F_{B,x}]_0^H + 2a\int_0^H \frac{dM_x}{dx} F_{B,x}\,dx, \qquad \text{avec} \quad F_{B,E} = F_{E,B} = F.$$

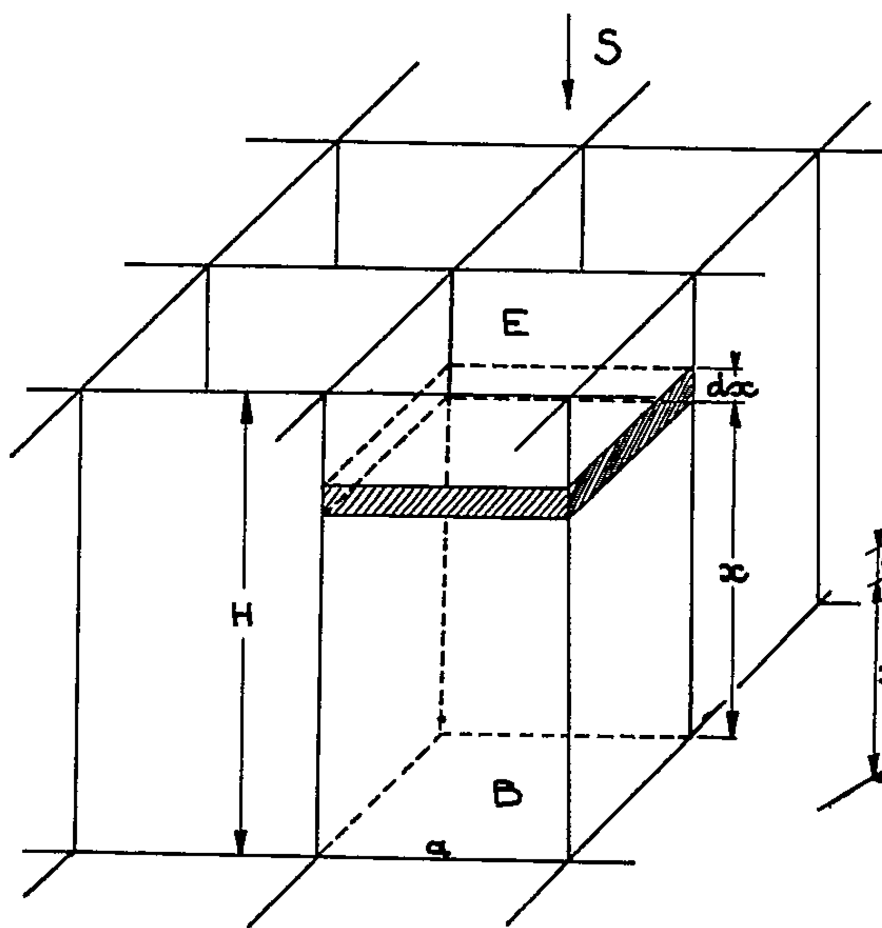


Fig. 1.

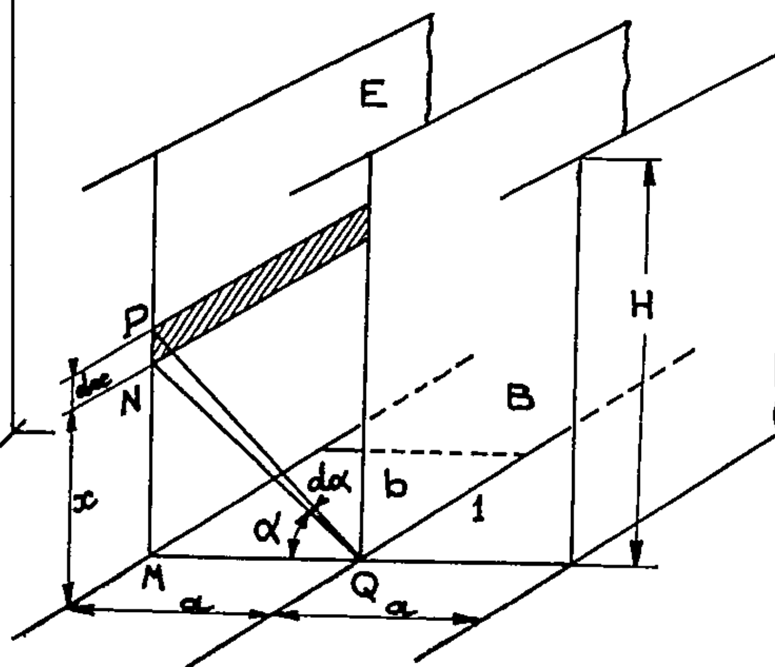


Fig. 2.

Comme $M_B = \sigma T_B^4$; $M_E = \sigma T_E^4$; $M_x = \sigma T_x^4$ et T_B; T_E; T_x étant les températures respectives des surfaces B; E; dx. En tenant compte de

$$F_{B,H} = \frac{1 - F}{2},$$

on obtient

$$(7) \qquad \frac{P_b}{\sigma} = a(T_B^4 - T_E^4)\left(1 - \frac{2}{H}\int_0^H F_{B,x}\,dx\right).$$

On démontre facilement (*fig.* 2) que

$$a\,dF_{B,dx} = \frac{(NQ + MP) - (MN + PQ)}{2} = \frac{dx}{2}\left(1 - \frac{x}{\sqrt{a^2 + x^2}}\right)$$

et

$$F_{B,x} = \frac{x}{2a} - \frac{1}{2a}\sqrt{a^2 + x^2} + \frac{1}{2},$$

d'où

$$\frac{P_b}{\sigma} = a(T_B^4 - T_E^4)\left[1 - \frac{2}{H}\int_0^H \left(\frac{x}{2a} - \frac{1}{2a}\sqrt{a^2+x^2} + \frac{1}{2}\right)dx\right] \quad (8)$$

et

$$\mathfrak{P}_b = (T_B^4 - T_E^4)\,A_2,$$

avec

$$A_2 = \frac{\sigma}{2}\left[\sqrt{1+h^2} - h + \frac{1}{h}\,\mathrm{Log}\left(h + \sqrt{1+h^2}\right)\right]; \qquad \mathfrak{P}_b = \frac{P_b}{a}.$$

Pour $h = 100$ et $\mathfrak{P}_b = E = 1000\ \mathrm{W/m^2}$, on déduit $T_B = 900^\circ K$.

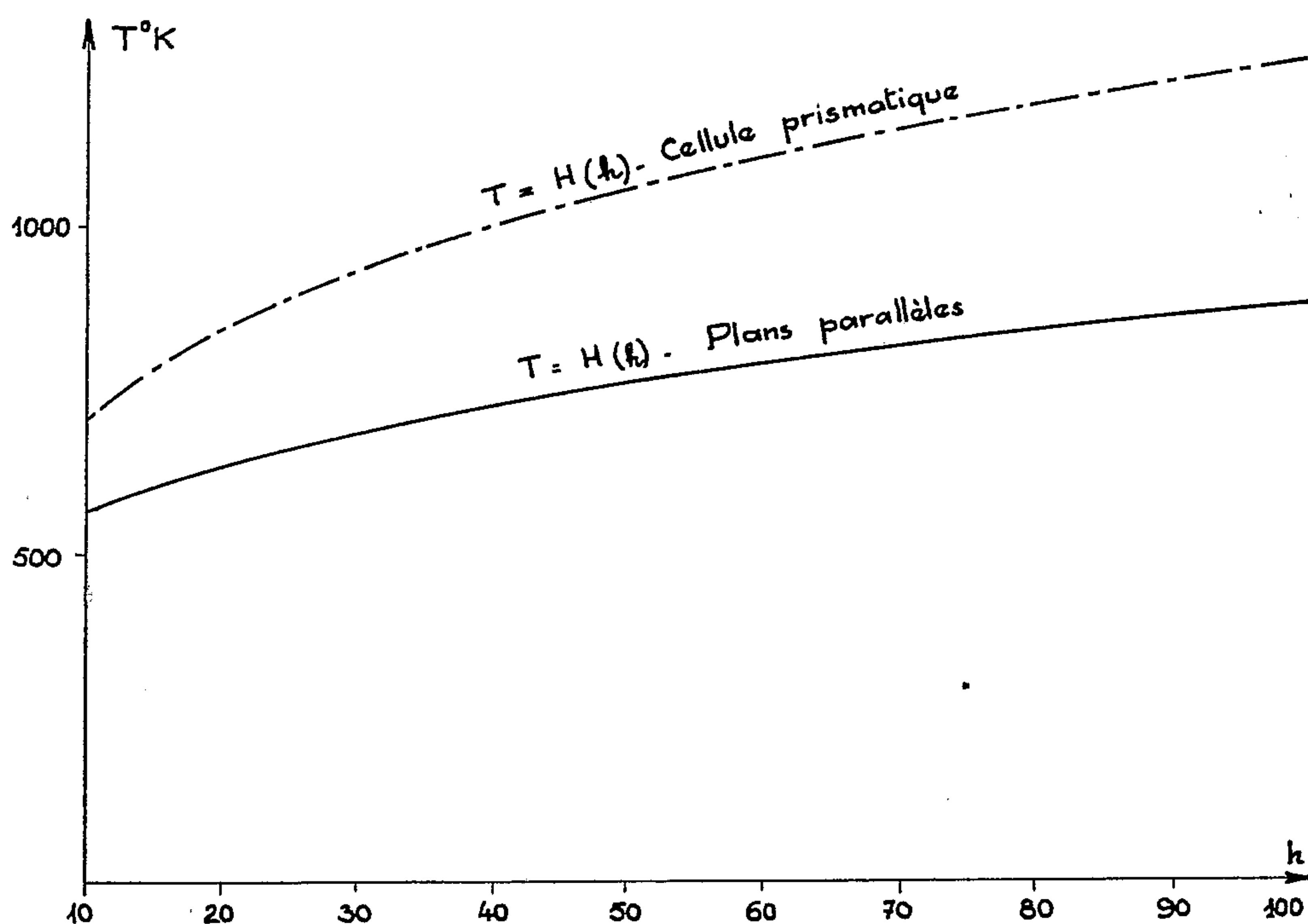


Fig. 3.

Les courbes de la figure 3 se rapportent aux valeurs de la température limite de la surface B pour la cellule prismatique, pour la cellule à plans parallèles et différentes valeurs de h.

D'autres calculs sont en cours qui tiennent compte du non-parallélisme des rayons solaires.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

([1]) G. FRANCIA, *Conférence des Nations Unies sur les nouvelles sources d'énergie*, E Conf. 35 S 71.

([2]) *Bulletin d'information de l'I.E.S.U.A.*, n° 6, mars 1962.

([3]) MAX JACOB, *Heat transfer*, 2, John Wiley, New-York.

(*Faculté des Sciences de Marseille, Groupe de Recherche sur l'Énergie solaire.*)

ÉCHANGES THERMIQUES. — *Caractéristiques des bulles de vapeur sur une paroi chauffante dans l'eau en ébullition à haute pression.* Note (*) de M. **Roger Semeria**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude cinématographique de l'ébullition de l'eau sous pression conduit à distinguer trois types de bulles. Les bulles en équilibre, d'ébullition et de coalescence dont on indique ici les caractéristiques principales.

La plupart des études fondamentales sur les bulles de vapeur formées sur une paroi chauffante ont été effectuées au voisinage de la pression atmosphérique alors que des applications importantes (chaudières et réacteurs nucléaires) font appel à des pressions atteignant 150 kg/cm^2.

Nous avons donc cherché à observer dans de telles conditions, par cinématographie ultra-rapide, les bulles de vapeur naissant sur des éléments chauffants tels que fils, tubes ou plaques. Ceux-ci sont placés dans un autoclave en acier inoxydable pouvant fonctionner avec de l'eau désionisée jusqu'à 150 kg/cm^2; des hublots en fluorine permettent l'éclairage et l'observation. Les résultats indiqués ici portent sur l'ébullition de l'eau stagnante maintenue au voisinage de sa température d'ébullition. L'interprétation de ces résultats sera présentée ultérieurement.

De 10 à 140 kg/cm^2 l'analyse des séquences de films permet de distinguer [1] trois types de bulles (*photos* 1 et 2) :

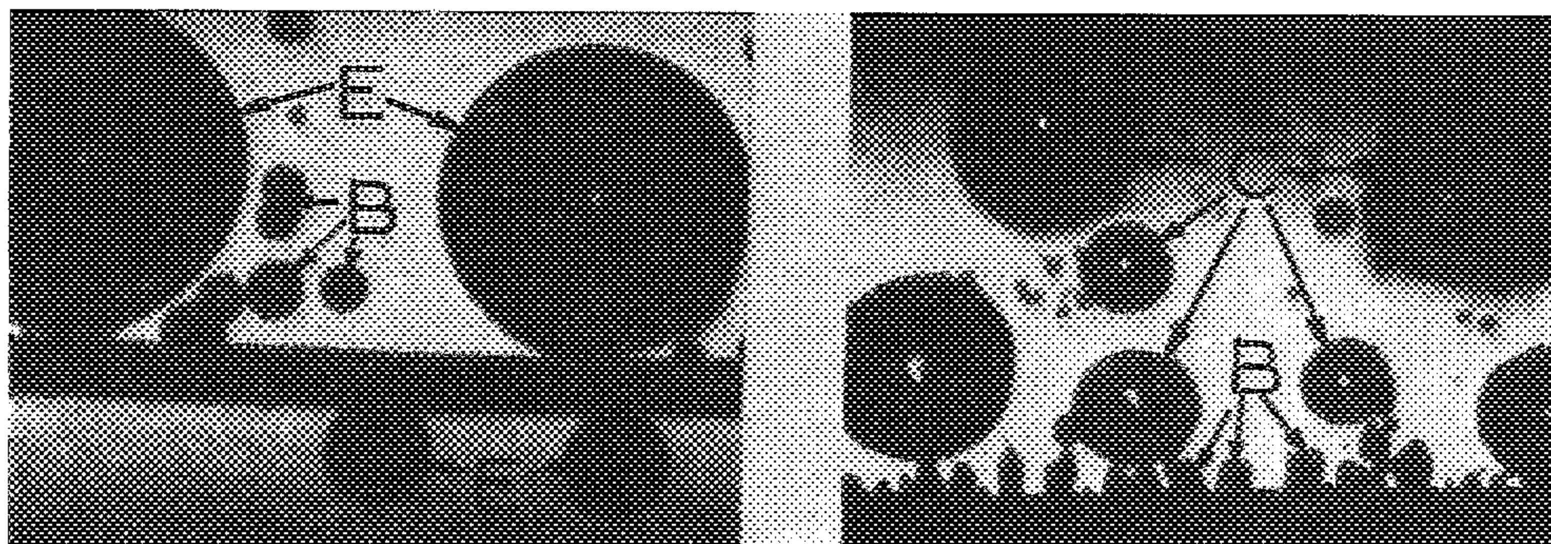


Photo 1. Photo 2.

Photo 1. — Bulles en équilibre (E) et bulles d'ébullition (B) sur fil de platine de 1/10 de millimètre.

Photo 2. — Bulles d'ébullition (E) et bulles de coalescence (C) sur plaque chauffée linéairement.

1° *Les bulles en équilibre.* — Elles sont caractérisées par un diamètre pouvant être relativement élevé (de l'ordre de 1 mm) et diminuant lentement avec la pression, par un temps de présence sur la paroi très grand devant celui des bulles d'ébullition (plusieurs secondes ou dizaines de secondes au lieu de 1/100 de seconde).

De ce fait leur vitesse moyenne de croissance est très faible. Ce type de bulles s'observe principalement à faible flux calorifique. Nous avons vérifié que les bulles accrochées ont toujours un diamètre D inférieur au diamètre limite d'équilibre D*d*, donné par la formule de Fritz et Ende ([2]) lorsque l'eau est pure sur des surfaces métalliques (acier inoxydable et platine) (*fig.* 1).

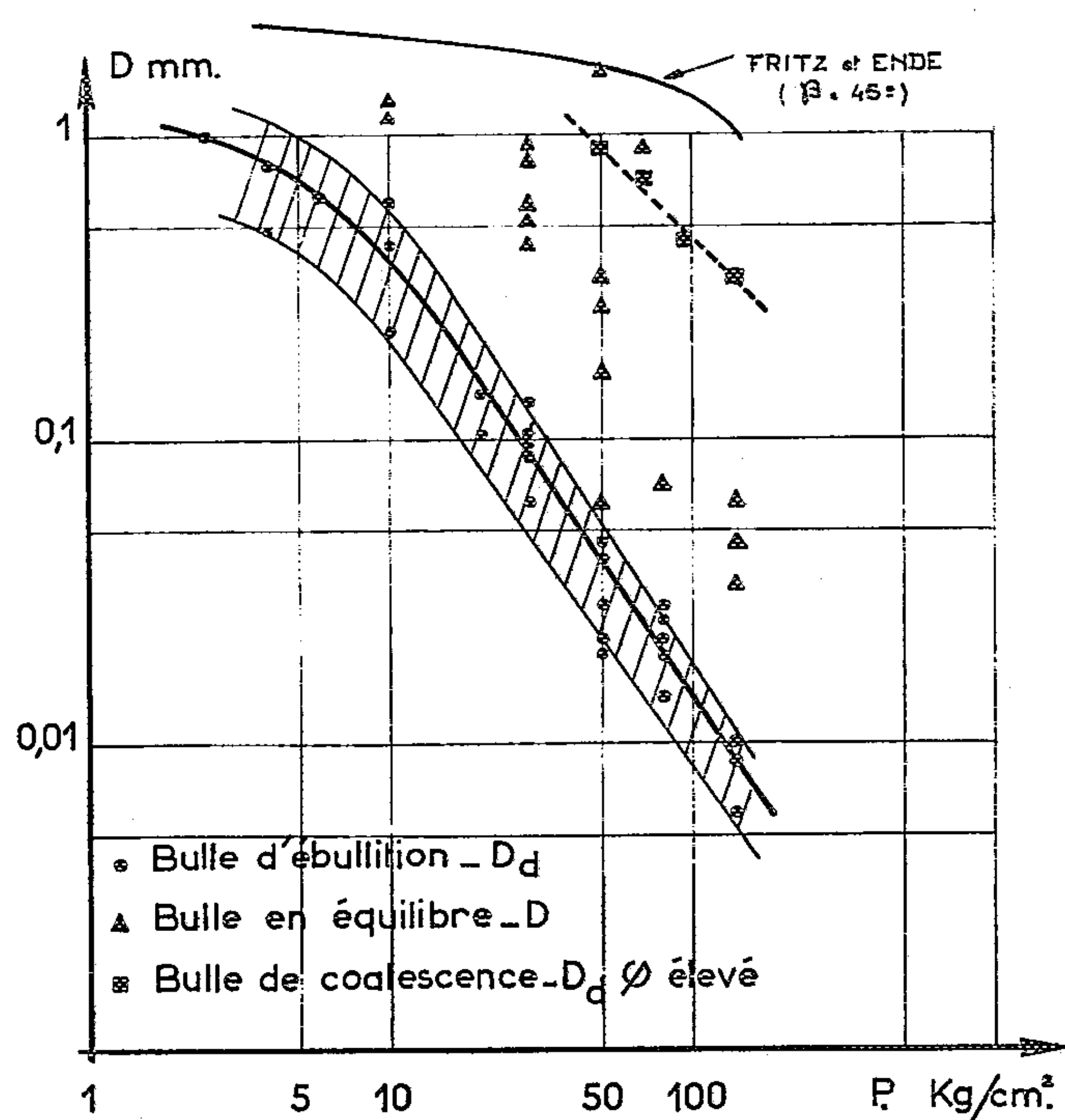


Fig. 1. — Influence de la pression sur la dimension de départ des bulles.

Lorsque le flux calorifique croît, le nombre de germes actifs augmente sur la surface et de nombreuses petites bulles d'ébullition fusionnent avec la bulle en équilibre qui grossit lentement et se détache. On tend ainsi à la bulle de coalescence qui draine la vapeur formée à son voisinage.

Ces bulles en équilibre peu nombreuses ne semblent pas jouer un rôle important dans le mécanisme du transfert de la chaleur.

2° *Les bulles d'ébullition.* — On ne les rencontre isolées qu'à flux faible ou modéré; chaque germe actif est l'origine d'une colonne de bulles naissant à la fréquence moyenne de 100 bulles par seconde environ. Le fait essentiel est que leur diamètre de départ diminue rapidement avec la pression (*fig.* 1) atteignant ainsi 1/100 de millimètre à 140 kg/cm². La seule considération des forces de gravité et de tension superficielle ne permet pas d'expliquer de façon satisfaisante cette diminution rapide. Aux flux plus élevés (pratiquement à partir de 15 W/cm²) le phénomène de coalescence à la paroi conduit au troisième type de bulle.

3° *Les bulles de coalescence.* — Résultant de l'agglomération des bulles d'ébullition, leur taille moyenne est nettement supérieure à celle des bulles

d'ébullition; à flux constant elle diminue avec la pression (*fig.* 1), d'autre part, à pression donnée, elle croît avec le flux de chaleur (*fig.* 2). Alors qu'à la pression atmosphérique ces bulles de formes très diverses adhéraient en plusieurs plages de la paroi, sous pression elles sont beaucoup plus sphériques, ne touchent la paroi en permanence qu'en un point et même peuvent en être détachées tout en restant à son voisinage (*photo* 2) : ce dernier comportement est explicable par la coalescence très rapide (10^{-4} s

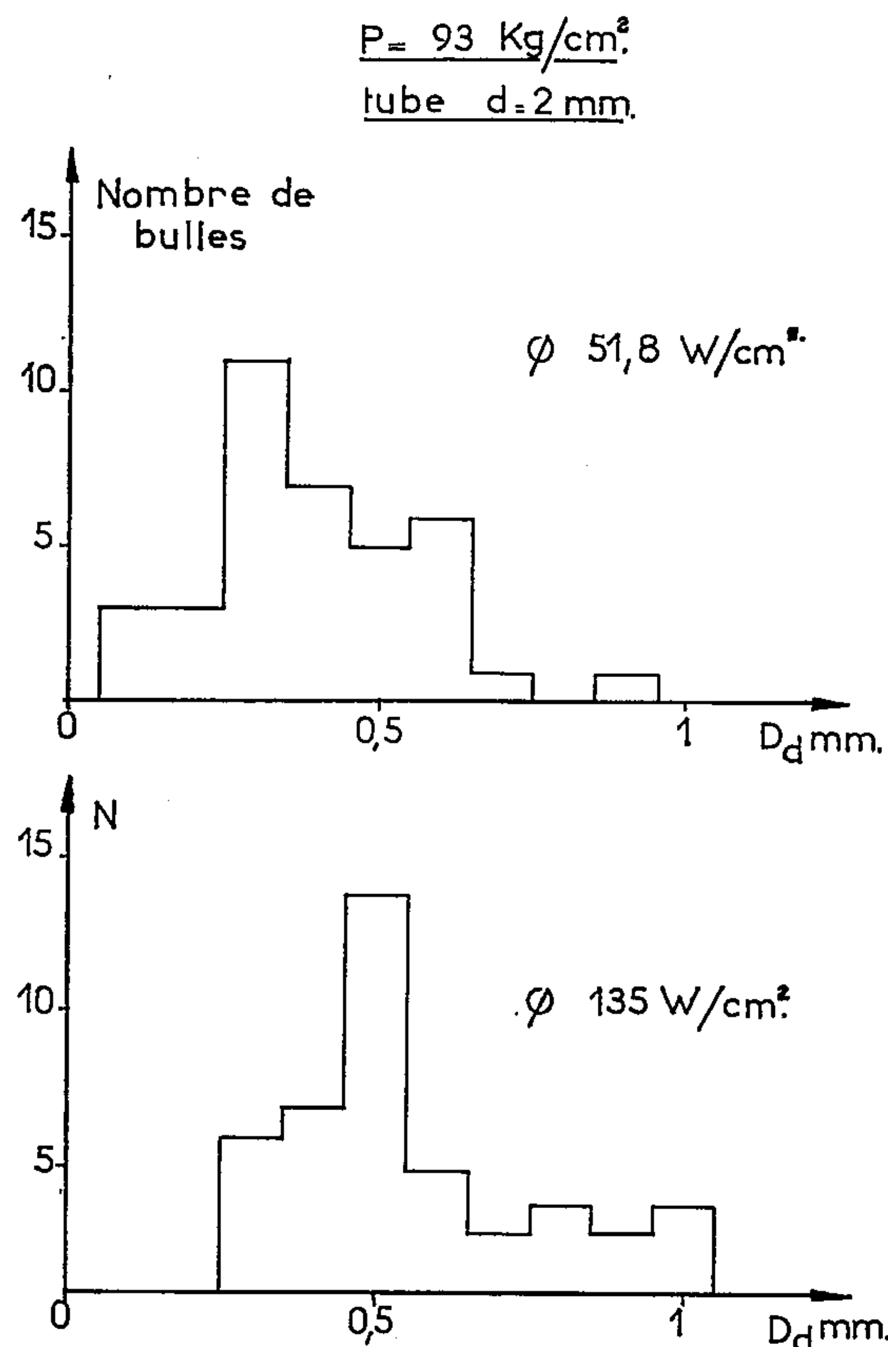


Fig. 2. — Distribution des bulles de coalescence à 1 mm au-dessus d'un tube de diamètre 2 mm.

à haute pression) des bulles d'ébullition tapissant la paroi avec la bulle de coalescence qui s'y trouve ainsi attirée. Ces bulles contribuent largement au transfert de chaleur, soit par l'agitation créée par la coalescence et la vibration de la bulle qui s'ensuit, soit par le transfert direct sous forme de chaleur latente de vaporisation; par exemple dans certaines conditions d'expérience (50 à 93 kg/cm², flux de 40 à 135 W/cm²) 30 à 50 % du flux calorifique pariétal était transporté par chaleur latente de vaporisation par des populations de coalescences quittant la paroi de l'ordre de 2 000 à 4 000 bulles par seconde et par centimètre carré.

En conséquence, l'ébullition en eau stagnante sous pression est caractérisée par l'existence de bulles d'ébullition de très petit diamètre dont la population élevée favorise le phénomène de coalescence à la paroi.

Aux flux actuellement rencontrés dans les applications industrielles (chaudières et réacteurs nucléaires) on observe des bulles d'ébullition principalement sur la paroi alors qu'au sein du liquide les bulles de coalescence imposent leur granulométrie.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) R. SEMERIA et A. GOUZY, *Boiling under high pressure*, film 16 mm de la Section des Transferts thermiques C. E. N. G., 1962.

(2) W. FRITZ et W. ENDE, *Phys. Z.*, 37, 1936, p. 391.

(Section des Transferts thermiques du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

FERROÉLECTRICITÉ. — *Étude de phénomènes d'absorption diélectrique par méthode thermique.* Note (*) de M. **Gérard Le Floch**, présentée par M. Jean Lecomte.

Exposé d'une méthode thermique différentielle, permettant l'étude des pertes diélectriques élevées, apparaissant aux basses fréquences, dans la gamme des températures s'étendant de 220 à 420°K. Quelques résultats illustrant cette méthode, ont été obtenus sur une céramique de $BaTiO_3$ à 295°K entre 0,1 et 2 kHz et à 1 kHz entre 360 et 410°K.

Les mesures du facteur de dissipation pour un diélectrique présentant de fortes pertes sont parfois difficiles à réaliser au pont d'impédance : on se trouve en effet généralement limité à des valeurs de tg δ inférieures à l'unité. Nous avons donc repris le principe classique des mesures thermiques [(1) à (6)], mais en utilisant une technique d'analyse thermique différentielle (7) : on étudie les variations de température ΔT, entre deux condensateurs identiques remplis du même produit, mais dont l'un seulement est soumis à l'action d'un champ électrique.

La cellule de mesure est constituée par un bloc de duralumin percé de deux cavités cylindriques, gainées de téflon et renfermant chacune deux électrodes en acier inoxydable, délimitant un condensateur plan rempli du produit étudié. Chaque électrode a la forme d'un cylindre droit dont la base est un segment circulaire. Un thermocouple BTE-CTE donne la température T de la cellule et un thermocouple différentiel cuivre-constantan, situé au sein du produit, donne les variations de ΔT lors de l'application du champ (*fig.* 1). L'ensemble est placé dans une enceinte étanche à l'intérieur d'un thermostat. Le domaine de température explorable s'étend de 220 à 420°K. Le champ appliqué peut atteindre 2 500 V/cm et sa fréquence varier de 0 à 50 kHz.

Deux modes opératoires sont possibles : soit mesurer l'échauffement ΔT, au bout d'un temps constant d'application du champ (méthode généralement utilisée), soit déterminer le temps nécessaire pour atteindre un échauffement donné. Il est évidemment souhaitable que cet échauffement reste faible, inférieur au degré par exemple, afin de ne pas trop perturber la définition de la température, ni l'état thermique du produit.

En première approximation, l'échauffement subi par unité de temps par un diélectrique de permittivité complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ est proportionnel à ε'', au carré de l'amplitude du champ appliqué E, et à la fréquence ω :

$$\Delta T = K_1 E^2 \omega \varepsilon'', \quad (1)$$

où K_1 est une constante dépendant de la cellule et de l'état thermodynamique du produit. Comme cette constante ne dépend que faiblement de la température, les courbes ΔT (T) et ε'' (T) présenteront, en général, des allures identiques. Par contre, si les propriétés du produit varient,

soit avec le champ (corps ferroélectrique), soit avec la fréquence (diélectrique polaire), les représentations $\Delta T(E)$ et $\Delta T(\omega)$ seront très différentes des courbes $\varepsilon''(E)$ et $\varepsilon''(\omega)$.

Ainsi pour un phénomène du type Debye où

(2) $$\varepsilon''_D = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \quad (^8),$$

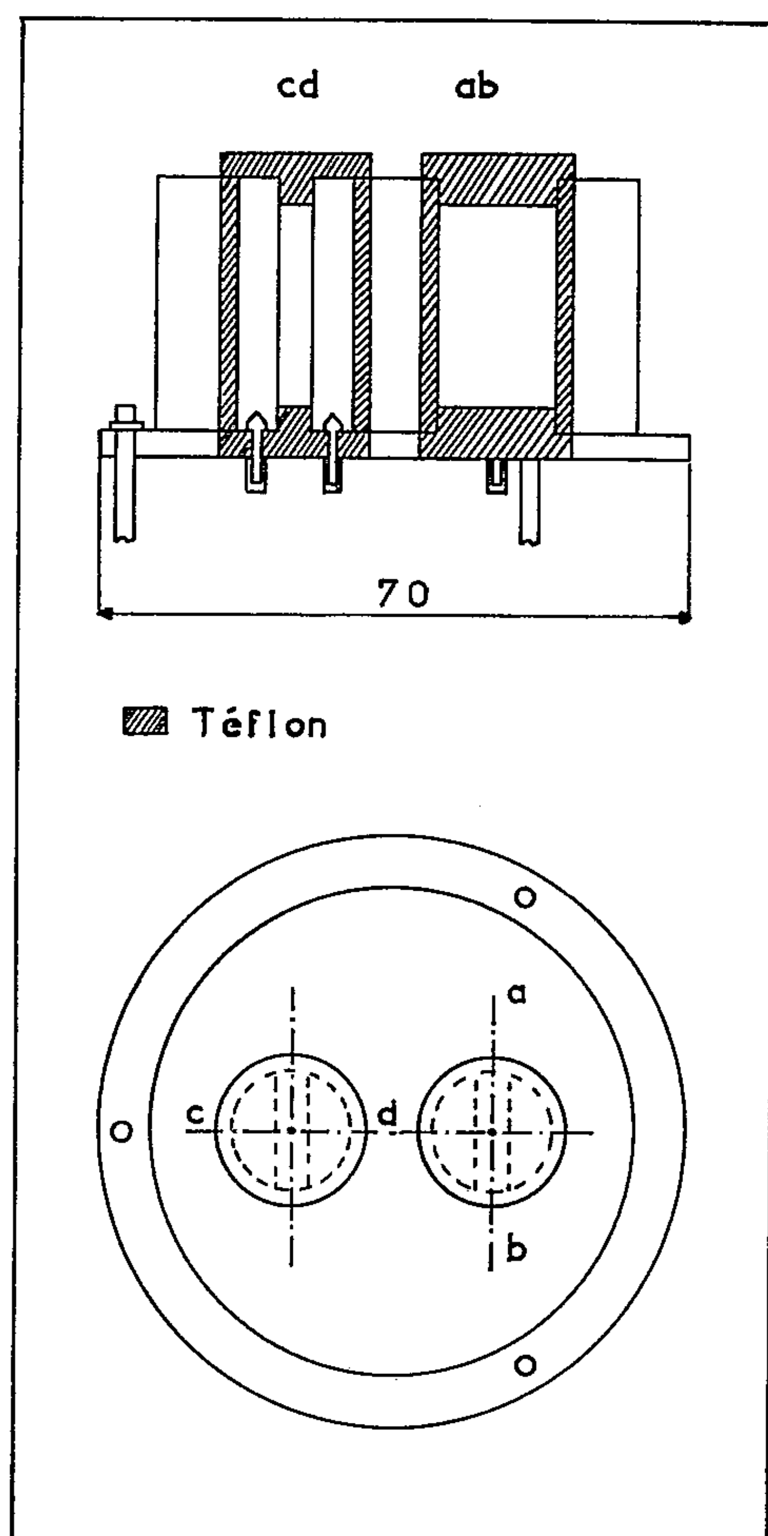


Fig. 1.

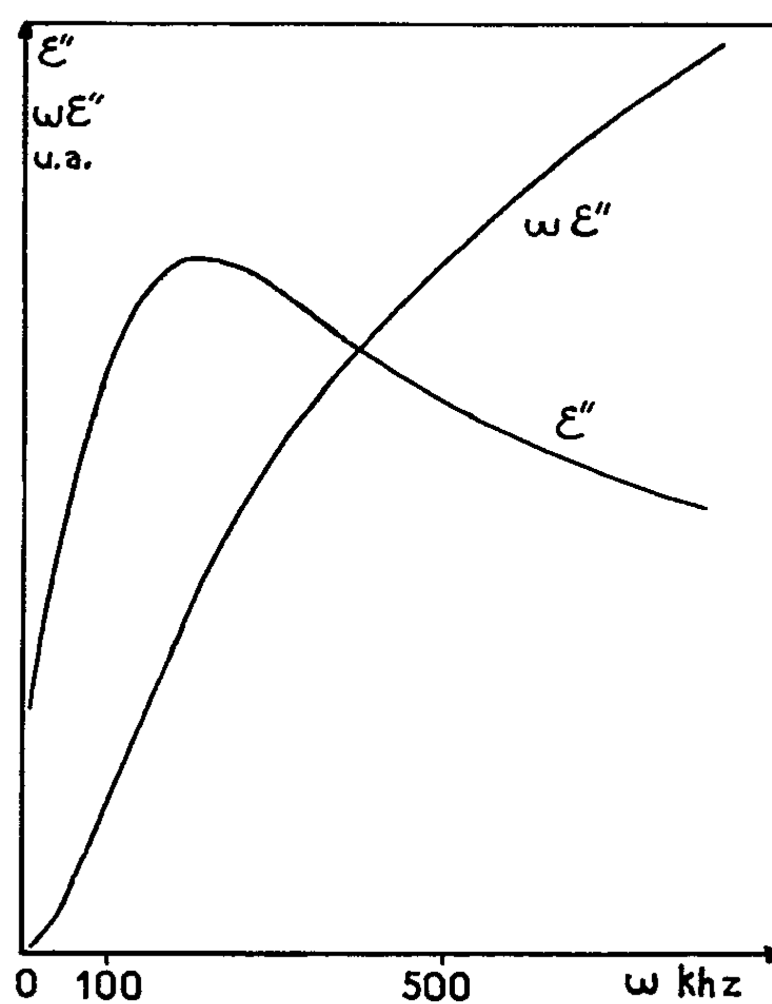


Fig. 2.

nous serons conduits à la représentation

$$\Delta T = K_1 E^2 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\frac{\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau^2},$$

soit

(3) $$\Delta T(\omega) = K_2\frac{\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau^2}.$$

Cette fonction est croissante et la courbe correspondante présente un point d'inflexion pour une fréquence ω_i, liée à la fréquence de relaxation $\omega_r(\omega_r\tau = 1)$ par la relation $\omega_i = \omega_r/\sqrt{3}$. La figure 2 illustre les deux représentations dans le cas de l'oxyde de cuivre ([9]).

Dans le cas plus général, où le produit possède une conductivité σ, l'expression (1) se transforme en

$$\Delta T(\omega) = K(\omega\varepsilon'' + \sigma), \tag{4}$$

montrant l'additivité des pertes par unité de temps. Cette représentation sera par exemple intéressante aux basses fréquences, en l'absence de phénomène de relaxation, quand le terme $\omega\varepsilon''$ deviendra négligeable devant σ, permettant ainsi de déceler les variations de la conductivité avec la fréquence. La figure 3 donne une courbe expérimentale obtenue avec une céramique de titanate de baryum sous un champ de 750 V/cm à 295°K. Nous voyons, qu'à fréquence croissante, la pente de la courbe 1 décroît, indiquant une diminution soit de σ, soit de ε''; dans ce dernier

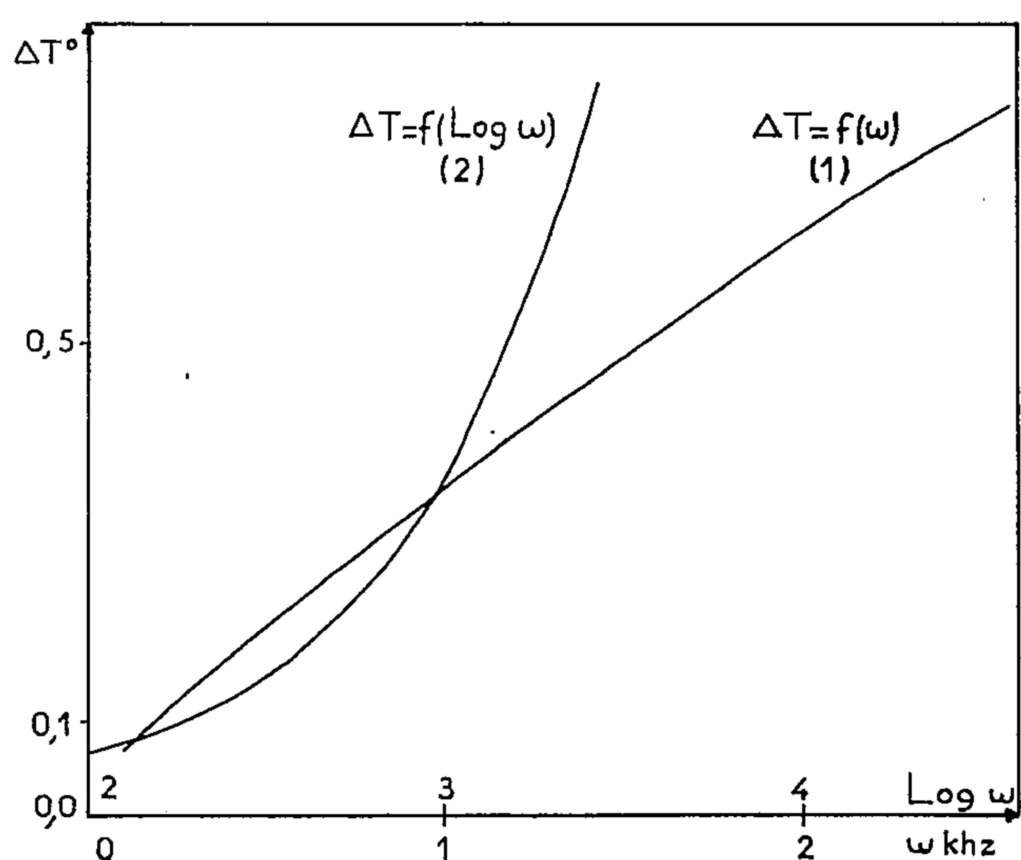


Fig. 3.

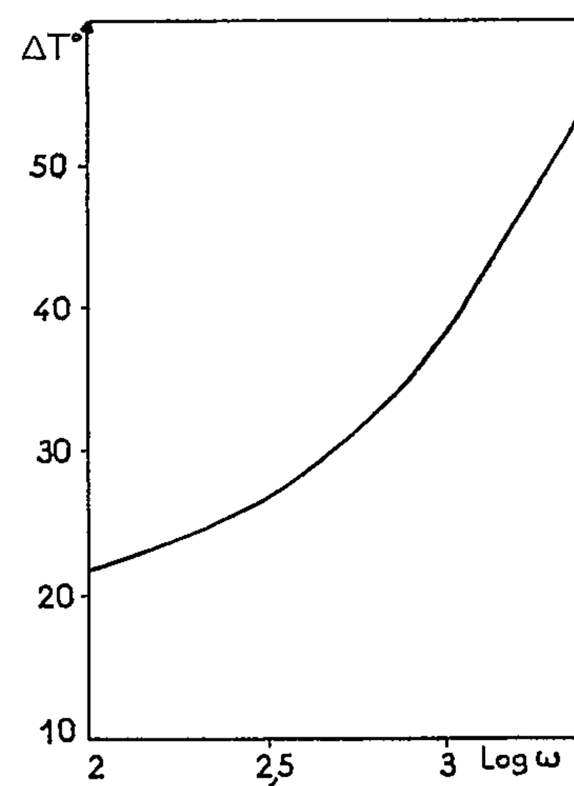


Fig. 4.

cas, il pourrait donc exister un maximum d'absorption aux très basses fréquences. La représentation logarithmique de nos résultats (courbe 2) est du reste semblable à celle obtenue, par une méthode voisine, par Campbell [6] sur un monocristal de $BaTiO_3$ (*fig.* 4).

Afin d'étalonner notre montage, nous avons mesuré alternativement l'échauffement ΔT et l'impédance présentée par une même céramique de titanate de baryum, placée dans notre cellule. Les mesures ont été réalisées aux environs de la transition du produit à 409°K, pour une fréquence de 1 kHz. Cette céramique a été choisie en raison de la forte constante diélectrique ($\varepsilon' \simeq 7\,000$ à la transition), afin de pouvoir utiliser simultanément les deux techniques, l'une nécessitant, en effet, des valeurs élevées de ε'', et l'autre des valeurs faibles pour tg δ. La figure 5 montre l'accord satisfaisant entre les résultats obtenus. Cependant l'état ferroélectrique du produit entraîne quelques différences, tenant au fait que les mesures de pont utilisent des champs électriques d'amplitude faible et sont instantanées, tandis que la méthode thermique nécessite un champ

élevé mais intègre les phénomènes sur le temps de mesure (2 mn dans le cas présent). Ces différences fondamentales étaient de plus aggravées par la simultanéité d'application des deux techniques, ce qui ne permettait qu'une comparaison globale des résultats. Notons cependant que pour ε'' variant de 5 à 20, l'application d'un champ de 1 250 V/cm a créé un échauffement ΔT variant de $0^{\circ},3$ à $1^{\circ},1$. L'effet thermique peut être déterminé avec une précision moyenne de l'ordre de $0^{\circ},02$. Des vitesses très lentes de variation de température sont donc nécessaires (1° en 5 mn environ dans cette expérience).

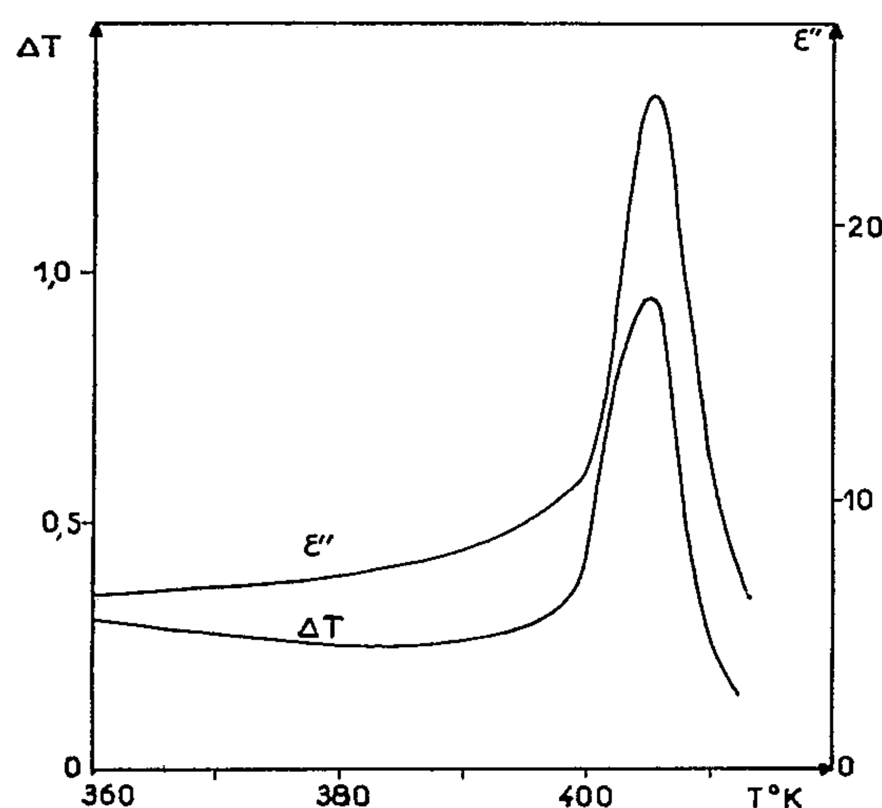


Fig. 5.

La méthode n'est théoriquement pas limitée pour les mesures de fortes pertes, et permet donc l'étude à des températures élevées, où la conductivité est souvent notable. D'autre part, aux très basses fréquences, aucun problème délicat de détection ne se trouve posé. Enfin les mesures, en fonction de champs continus ou alternatifs élevés, semblent être facilitées. Nous explorons actuellement ces différentes possibilités de notre montage.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) A. H. SHARBAUGH, C. SCHMELZER, H. C. ECKSTROM et C. A. KRAUSS, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 47.
(2) A. H. SHARBAUGH, H. C. ECKSTROM et C. A. KRAUSS, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 54.
(3) A. PILAWSKI, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, Ser. Ser. Sc. Math. Astr. Phys., 6, 1958, p. 61.
(4) L. A. SCHUVALOV, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, Ser. fiz, 24, 1960, p. 1416; Traduction: *Columbia Technical Translation*, 24, 1960, p. 1407.
(5) V. M. PETROV, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, Ser. fiz, 24, 1960, p. 1372; Traduction : *Columbia Technical Translation*, 24, 1960, p. 1368.
(6) D. S. CAMPELL, *J. Electronics Control*, 13, 1957, p. 335.
(7) G. LE FLOCH, S. LE MONTAGNER et M. M. ROUSSELOT, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
(8) P. DEYBE, *Polar Molécules*, New York, 1929.
(9) Y. COLIN, *Diplôme d'Études supérieures*, Rennes, 1955.

(*Laboratoire de Physique ferroélectricité, Faculté des sciences, Rennes.*)

MAGNÉTISME. — *Sur l'existence et l'évolution de points de compensation ferrimagnétiques* $\theta_c = f(x)$ *des ferrospinelles* NiO, $(1-x)$ Fe_2O_3, x Al_2O_3. Note (*) de MM. **Avénir Vassiliev**, **Jean Nicolas** et **Mieczyslaw Hildebrandt**, transmise par M. Louis Néel.

Des substances correspondant à la formule NiO, $(1-x)$ Fe_2O_3, x Al_2O_3 ont été préparées et leurs moments à saturation mesurés. Les points de Curie θ_f ont été déterminés. Des points de compensation θ_c ont été trouvés pour certaines valeurs de x. La courbe $\theta_c = f(x)$ s'étend sur un étroit intervalle de valeurs de x entre l'axe des x et la courbe $\theta_f = (x)$. Cet intervalle est déplacé par des traitements thermiques. Les résultats sont discutés.

La préparation des substances répondant à la formule NiO, $(1-x)Fe_2O_3$, x Al_2O_3 et les mesures des moments à saturation σ en fonction de la température T ont été effectuées comme nous l'avons exposé en [1] dans un champ de 7 000 u. é. m. Ces mesures ont d'abord porté sur des échantillons refroidis en 10 h depuis 1350°C à la température ambiante. Des courbes $\sigma = f(T)$ présentant un minimum ont ainsi été trouvées pour des valeurs de x comprises entre 0,33 et 0,36 (*fig.* 1). Les températures

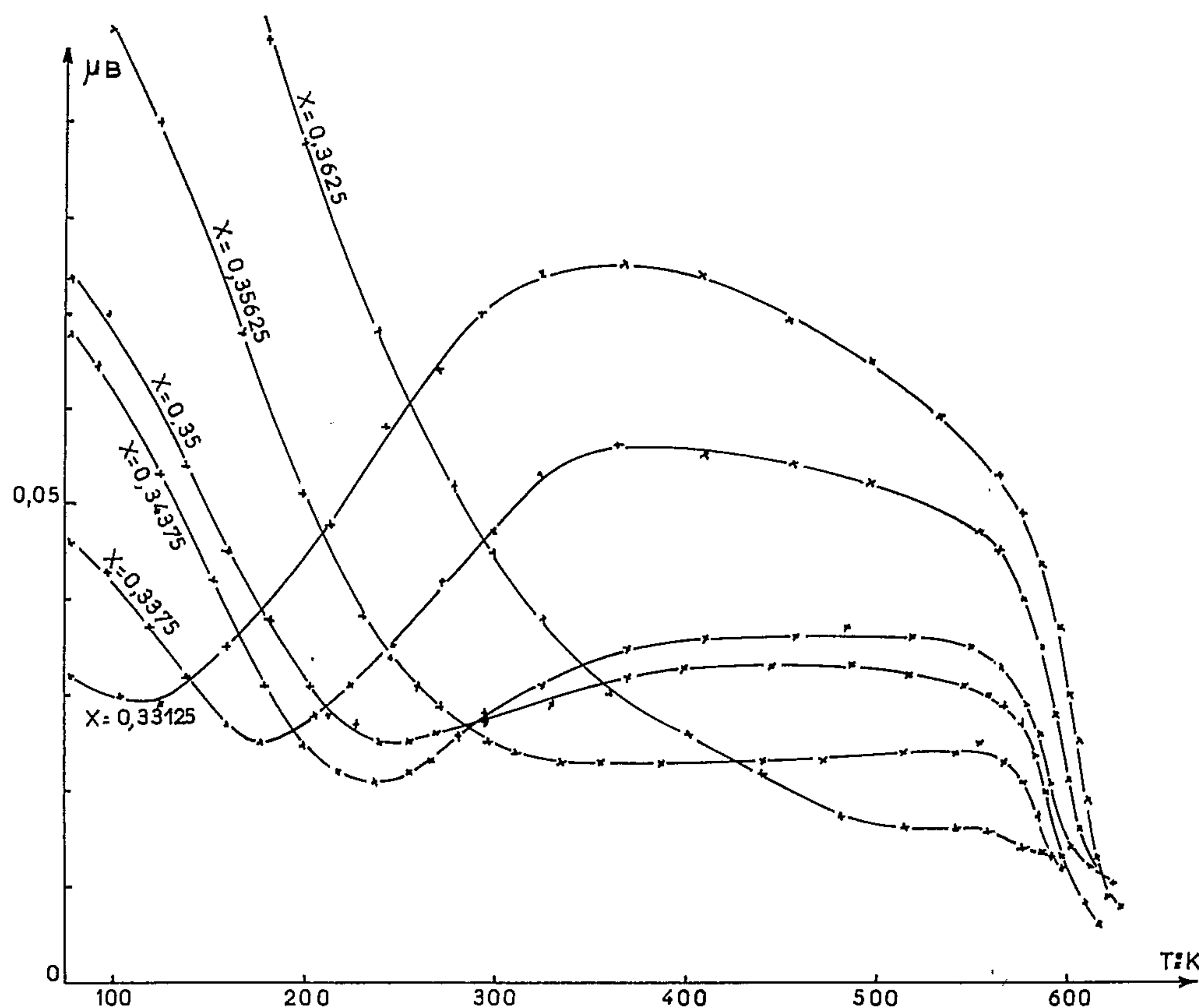


Fig. 1. — Moments à saturation σ, exprimés en magnétons de Bohr en fonction de la température T °K, des composés Ni O, $(1-x)$ Fe_2O_3, x Al_2O_3, pour des valeurs particulières de x (température de synthèse : 1350°C; refroidissement : 40°C/h).

de ces minimums correspondant aux points de compensation θ_c définissent la courbe *b* [$\theta_c = f(x)$] de la figure 2. Ceci constitue la preuve de l'existence de composés à point de compensation pour certaines valeurs de x, preuve que L. R. Maxwell et J. S. Pickart ([2]) (p. 1122, III *b*) n'avaient pu établir. La figure 2 donne, en outre, les points de Curie θ_f en fonction de x (courbe *a*).

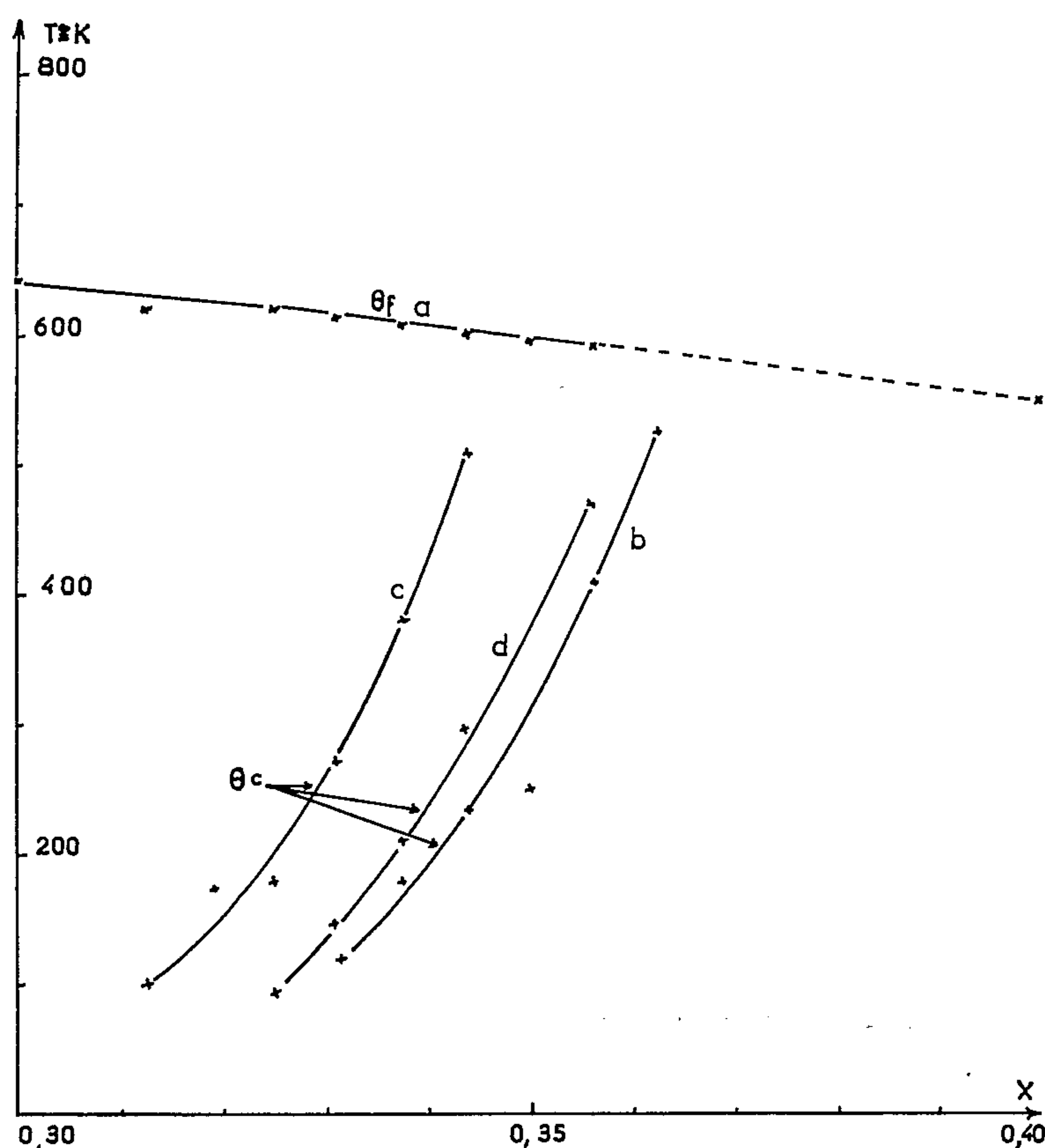


Fig. 2. — Points de Curie θ_f (courbe *a*) et points de compensation θ_c en fonction de x. [Courbe *b* : $\theta_c = f(x)$ correspondant à la figure 1; courbe *c* : $\theta_c = f(x)$ après refroidissement à raison de 10°C/h à partir de 1320°C; courbe *d* : $\theta_c = f(x)$ après recuit à 600°C pendant 48 h et trempe.]

Les formes des courbes de la figure 1 sont semblables à celles données pour des composés à structure « grenat » ([3]) (*fig.* 1). Dans le présent cas, comme dans ([3]), il apparaît possible d'obtenir $\theta_c = \theta_f$.

Grâce à la théorie de L. Néel ([4]) et moyennant des hypothèses simplificatrices, nos données expérimentales ont permis de calculer la proportion y d'ions Al^{+++} occupant des sites A en fonction de x_0 ($\theta_c = 0°K$), abscisse obtenue par extrapolation de $\theta_c = f(x)$ pour $\theta_c = 0°K$. Dans le cas de la courbe *b* (*fig.* 2), $x_0 = 0{,}315$, d'où $y = 0{,}08$ et la proportion d'ions Fe^{+++} dans les sites A : 0,92.

Sur la figure 2, la courbe *c* correspond au traitement thermique : refroidissement de 1320 à 20°C à raison de 10°C/h. La courbe *d* correspond à un recuit de 48 h à 600°C suivi d'une trempe. Des recuits à plus hautes températures ont permis de déplacer la courbe $\theta_c = f(x)$ vers les valeurs de x supérieures à 0,35.

L'existence d'un phénomène semblable a été également trouvée dans le cas des substances à structure « grenat » telles que celles décrites dans (3).

L'étude de toutes ces substances demande donc une définition rigoureuse de tous les traitements thermiques appliqués aux échantillons.

Il paraît utile d'attirer l'attention sur ce point afin d'en tenir compte, notamment lors des mesures de propriétés en fonction de la température, par exemple celle de la susceptibilité paramagnétique.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) A. VASSILIEV, J. NICOLAS et M. HILDEBRANDT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2529.
(2) L. R. MAXWELL et S. J. PICKART, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 1120-1126.
(3) A. VASSILIEV, J. NICOLAS et M. HILDEBRANDT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 653.
(4) L. NÉEL, *Ann. Phys.*, 3e série, 12, 1948, p. 137-268.

[*Département de Recherches Physico-Chimiques, Laboratoire de Magnétisme, 12, rue de la République, Puteaux (Seine)*].

ÉLECTRONIQUE. — *Courbes caractéristiques d'une émulsion électrosensible.* Note (*) de MM. **Robert Potier, Jean-Pascal Valentin** et **Gilbert Perney**, présentée par M. Louis de Broglie.

Un récepteur protégé de l'émission secondaire permet la mesure précise du flux d'électrons impressionnant l'émulsion dans un microscope électronique. Un compte-pose déclenche un obturateur magnétique situé à l'intérieur du microscope. L'émulsion est, après développement, analysée par un photomètre enregistreur. On donne les courbes caractéristiques de l'émulsion Gevaert *Scientia* 23 D 50 pour des hautes tensions de 53, 73, 95 et 110 kV.

Le flux électronique produit par le microscope est mesuré par un ensemble de six cellules indépendantes, situé au-dessus de l'écran fluorescent, et pouvant être escamoté pour permettre l'impression de l'émulsion électrosensible étudiée. Chaque cellule est composée d'une plaque de nickel (24 × 24 mm) garnie de 144 petits cylindres de nickel (hauteur : 6 mm; diamètre : 2 mm) disposés perpendiculairement à celle-ci. Les électrons secondaires sont absorbés par ces cylindres; le calcul de cette absorption a été fait dans une Note précédente (1). Une grille formée d'un fil de nickel de 5/100e de millimètre (pas : 1 mm) et portée à un potentiel de — 90 V par rapport aux cellules, est disposée au-dessus de l'ensemble. Ce potentiel est suffisant pour renvoyer sur les cellules les électrons qui réussissent à sortir des cylindres, ces électrons étant pratiquement tous dus à l'émission secondaire vraie, donc d'énergie faible (50 eV). Avec ce montage la perte a été réduite à moins de 1 %. On considère donc que l'intensité recueillie est l'intensité absolue. L'amplificateur à courant continu utilisé (Lemouzy PA 14) permet d'obtenir une précision de 1 à 2 %, donc du même ordre que celle de la mesure de l'intensité.

Dans le domaine de la mesure des temps de pose nous avons utilisé un compte-pose d'agrandisseur, qui agissait à l'aide d'un relais magnétique sur un petit électroaimant attirant une lamelle d'obturation. L'électroaimant et la lamelle étaient placés à l'intérieur du microscope, au niveau de l'écran fluorescent intermédiaire. Le temps de réponse des bobines était négligeable devant les temps de pose qui variaient de 0,5 s à plusieurs secondes.

Pratiquement, une plaque électrosensible est introduite dans la chambre du microscope. On constate l'uniformité de l'éclairement, en vérifiant que l'intensité mesurée reste constante pour les six cellules. On expose alors graduellement l'émulsion jusqu'à obtenir 17 plages par plaque (format 6 × 9), l'intensité restant constante et les temps de pose s'additionnant à chaque plage. Les densités optiques sont mesurées par un photomètre enregistreur à cellule photoélectrique, permettant de distinguer des différences de densité de 0,05 dans tout le domaine qui nous intéresse. L'éclairage de la densité examinée se rapproche de l'éclairage diffus : l'angle d'ouverture

du faisceau lumineux traversant l'émulsion est d'environ 60°. L'effet Callier est donc assez important, et les densités mesurées sont plus fortes que celles qu'on pourrait déterminer avec un photomètre à éclairage parallèle. A titre d'exemple nous avons constaté qu'avec un photomètre oculaire de Lummer, travaillant en lumière assez parallèle (13° d'angle d'ouverture du faisceau), les densités étaient diminuées dans le rapport 1/1,4. La densité que nous mesurons égale à 1 avec le photomètre enregistreur serait, en éclairage parallèle, sensiblement égale à 0,67. Le mauvais accord des nombres fournis par la littérature au sujet de la valeur de la densité marquant le début de la partie rectiligne des courbes caractéristiques, peut être simplement imputé à l'effet Callier.

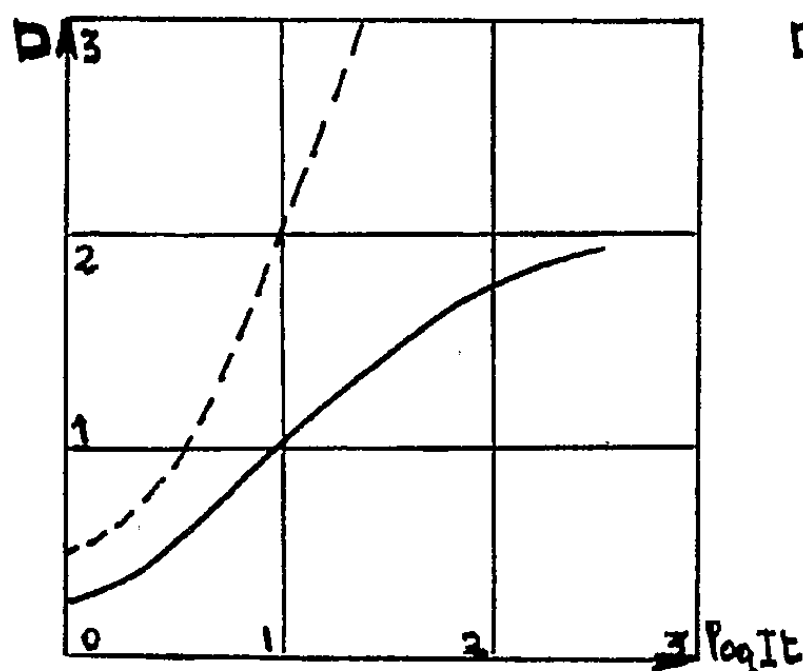


Fig. 1.

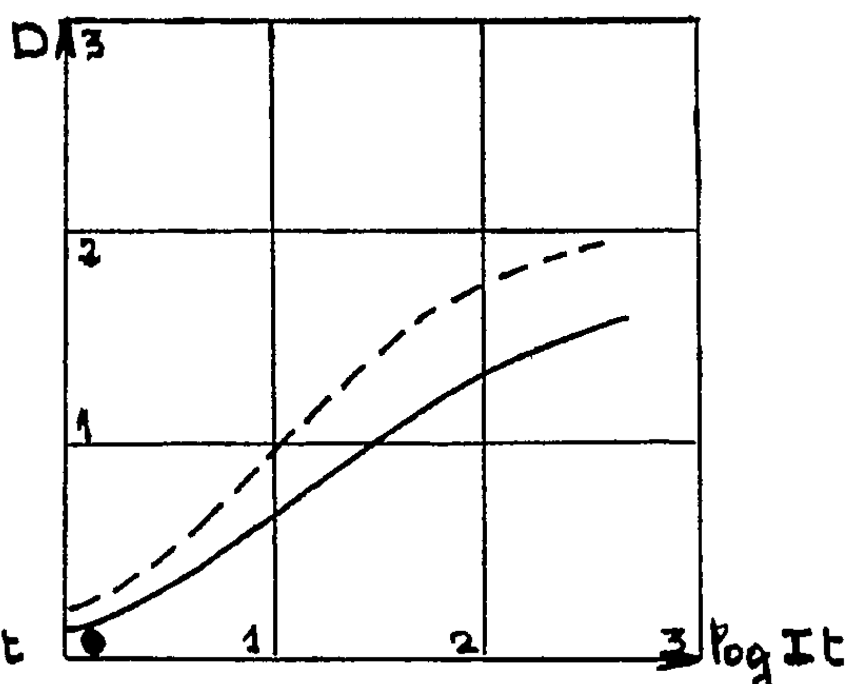


Fig. 2.

Fig. 1. — Haute tension : 53 kV. Développement : - - - 8 mn; —— 2 mn.
Fig. 2. — Développement : 2 mn. Hautes tensions : - - - 53 kV; —— 73 kV.

Nous donnons les courbes caractéristiques obtenues pour l'émulsion Gevaert *Scientia* 23 D 50, révélée dans *Réfinex* de Gevaert. Les temps *t* sont pris en secondes, les intensités I en 10^{-10} A par cellule (surface d'une cellule : 5,76 cm²).

L'ensemble de ces courbes montre que la partie rectiligne des caractéristiques n'est obtenue qu'à partir de la densité 1. Nous avons volontairement limité la partie supérieure à la densité 3; au-delà de cette valeur les densités sont difficilement différenciables. On voit (*fig.* 3) que la partie linéaire des courbes caractéristiques correspond à deux unités sur l'axe des densités, ce qui correspond à une gradation utile de : 0,925 pour une haute tension de 95 kV, 0,860 pour 110 kV, 0,740 pour 53 kV, 0,585 pour 73 kV. On en déduit le rapport des luminosités extrêmes que l'émulsion peut enregistrer (pour un temps de développement de 8 mn) :

— de 1 à 8,4 pour 95 kV;
— de 1 à 7,2 pour 110 kV;
— de 1 à 5,5 pour 53 kV;
— de 1 à 3,8 pour 73 kV.

La valeur optimale est 95 kV. Pour 53 kV on obtient de meilleurs résultats que pour 110 kV : en effet, aux fortes tensions, le contraste diminue. Nous pensons que ce phénomène est imputable à une augmentation de l'émission de rayons X à l'intérieur de l'émulsion. Il est facile de vérifier (*fig.* 3) que $\gamma = 3{,}4$ pour 53 et 73 kV et $\gamma = 2{,}4$ pour 95 et 110 kV.

La même figure permet de comparer les sensibilités offertes par cette émulsion pour les différentes hautes tensions. Elle est maximale pour 95 kV. Avec 53 kV il faut une lumination 1,35 fois plus grande qu'avec 95 kV pour obtenir la densité 1 ; avec 73 kV, environ 2,5 fois plus; avec 110 kV, environ 9 fois plus. On voit combien le temps de pose à utiliser lors de la prise de vue dépendra de la haute tension utilisée.

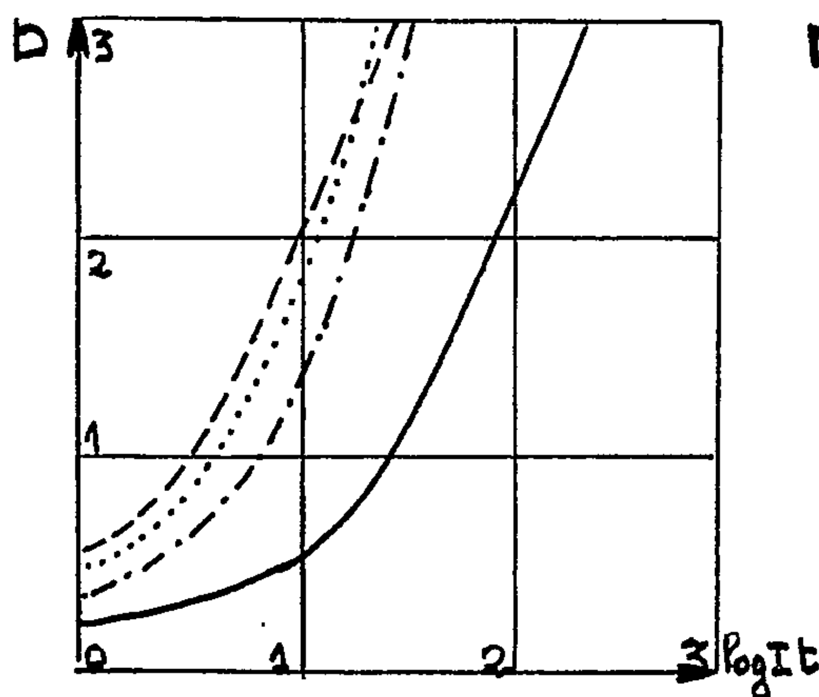


Fig. 3.

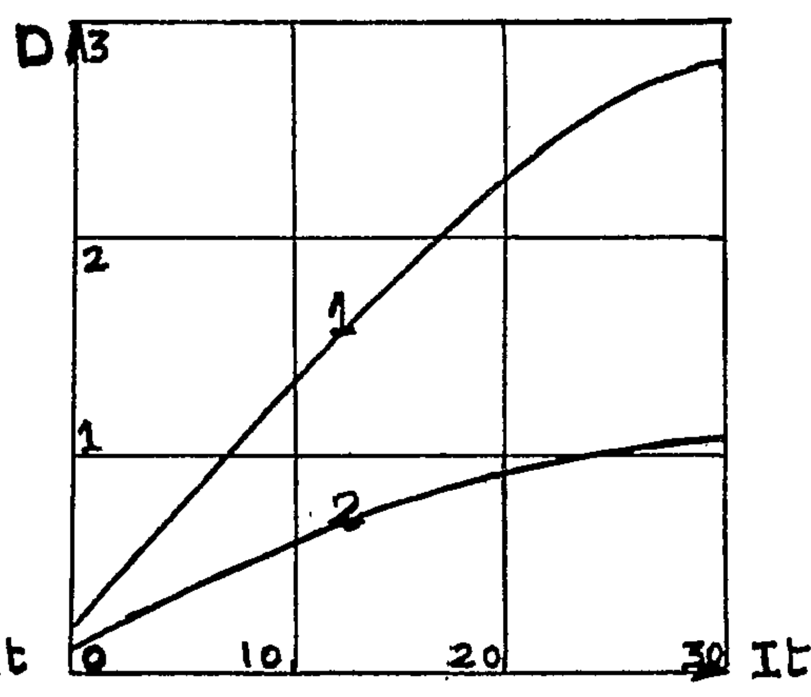


Fig. 4.

Fig. 3. — Développement : 8 mn; .... 53 kV; - - - 95 kV; -.-. 73 kV; —— 110 kV.
Fig. 4. — Haute tension : 73 kV. Développement : *1*, 8 mn; *2*, 2 mn.

La figure 4 montre que l'émulsion Gevaert *Scientia* 23 D 50 présente une inertie nulle comme cela a déjà été constaté pour d'autres émulsions électrosensibles [2]. Sur cette représentation [D = F (I*t*)] les courbes partent des points H et H′ avec des pentes non nulles. Les hauteurs OH et OH′ correspondent à la densité du voile chimique du révélateur. OH = 0,1 et OH′ = 0,2 : ces valeurs sont environ 3 fois inférieures à celles d'une plaque photosensible développée dans les mêmes conditions. En effet, les émulsions utilisées en microscopie électronique sont coulées en épaisseur plus faible que celles utilisées pour les rayonnements visibles, la pénétration du rayonnement étant dans ce dernier cas plus importante.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

[1] R. Potier, J. P. Valentin et R. Cabala, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 100.

[2] H. Frieser, *L'action des électrons sur les couches photographiques* [Ier *Colloque international de Photographie corpusculaire*, Strasbourg, 1958 (*Colloques internationaux du C.N.R.S.*, livre LXXIX)].

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Physique des Solides, Besançon.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur quelques propriétés statistiques des photomultiplicateurs d'électrons.* Note (*) de MM. **Marcel Brault** et **Claude Gazier**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

On étudie expérimentalement pour différentes valeurs du gain du premier étage d'un photomultiplicateur les spectres d'électron unique de son multiplicateur; on met ainsi directement en évidence l'influence prépondérante du gain du premier étage sur la distribution obtenue. On compare les caractéristiques des distributions expérimentales à celles calculées théoriquement en admettant que la statistique de l'émission secondaire suit la loi de Poisson et l'on relie expérimentalement les fluctuations du gain d'un multiplicateur à la résolution obtenue en spectrogrammamétrie. Enfin on relève la distribution de probabilité du nombre d'électrons contenus dans une impulsion provenant du courant d'obscurité; on montre comment une telle distribution peut apporter des connaissances sur l'origine de celui-ci.

Dans un photomultiplicateur le caractère aléatoire du nombre d'électrons contenus dans l'impulsion anodique, lorsqu'un seul électron pénètre dans le multiplicateur, provient de la nature probabiliste des phénomènes d'émission secondaire et de captation entre dynodes successives.

La distribution de probabilité de ce nombre d'électrons, encore appelée « spectre d'électron unique », possède des moments qu'on sait relier théoriquement aux propriétés statistiques des étages de multiplication. On a déjà montré ([1]) que, pour un multiplicateur idéal, la variance relative du spectre d'électron unique a pour expression

$$v_{\text{ph}} = v_1 + \frac{v_2}{\delta_1} + \frac{v_3}{\delta_1 \delta_2} + \ldots + \frac{v_i}{\delta_1 \delta_2 \ldots \delta_{i-1}} + \ldots + \frac{v_k}{\delta_1 \delta_2 \ldots \delta_{k-1}}, \tag{1}$$

où v_i et δ_i désignent respectivement la variance relative et le gain du $i^{\text{ième}}$ étage, K le nombre d'étages.

Nous avons étudié le spectre d'électron unique du photomultiplicateur 56 AVP pour trois valeurs différentes du gain du premier étage $\delta_1 = 3{,}6$, 5 et 7; celui des autres étages ayant la même valeur commune $\delta = 3$.

L'examen de ces spectres, représentés sur la figure 1, met en évidence l'influence prépondérante du gain de la première dynode sur les fluctuations d'amplitude d'un multiplicateur, résultat qui est conforme à ce que la théorie laissait prévoir.

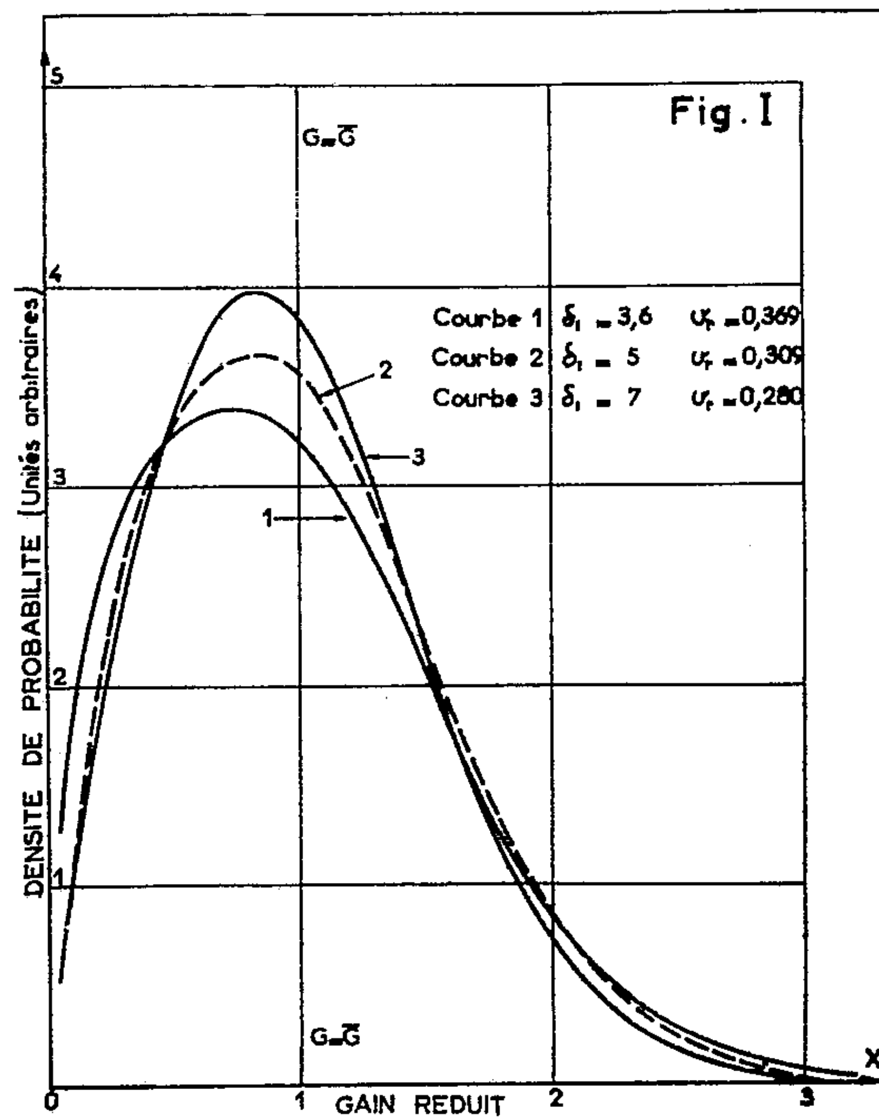
On montre ainsi d'une manière évidente tout l'intérêt qu'il y a tant en spectrogammamétrie nucléaire que dans toutes autres applications où l'on désire de faibles fluctuations d'amplitude à prendre δ_1 aussi élevé que possible et compatible avec le bon fonctionnement du tube.

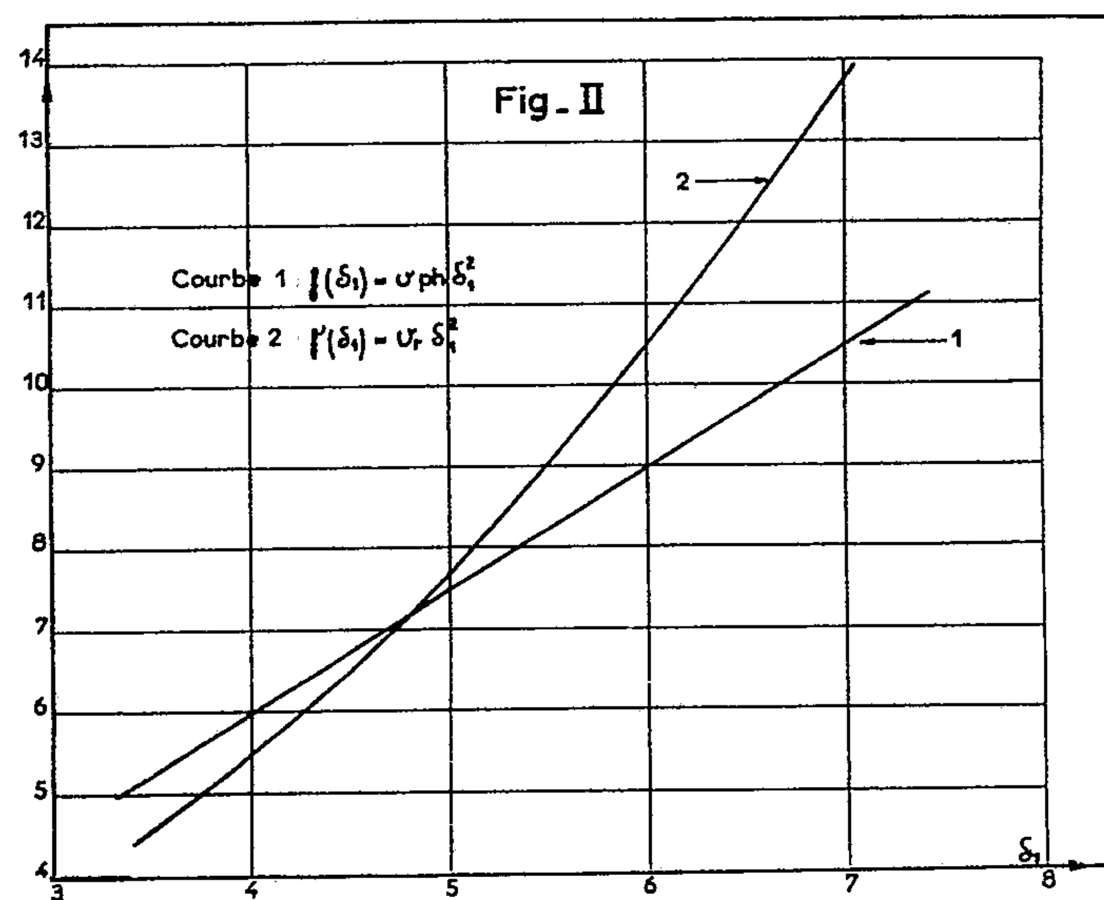
Dans le cas que nous étudions l'expression (1) peut se mettre sous la forme asymptotique simple :

$$v_{\text{ph}} = v_1 + \frac{v}{\delta_1}\left(\frac{\delta}{\delta - 1}\right), \tag{2}$$

où φ désigne la variance relative commune aux étages possédant le même gain δ.

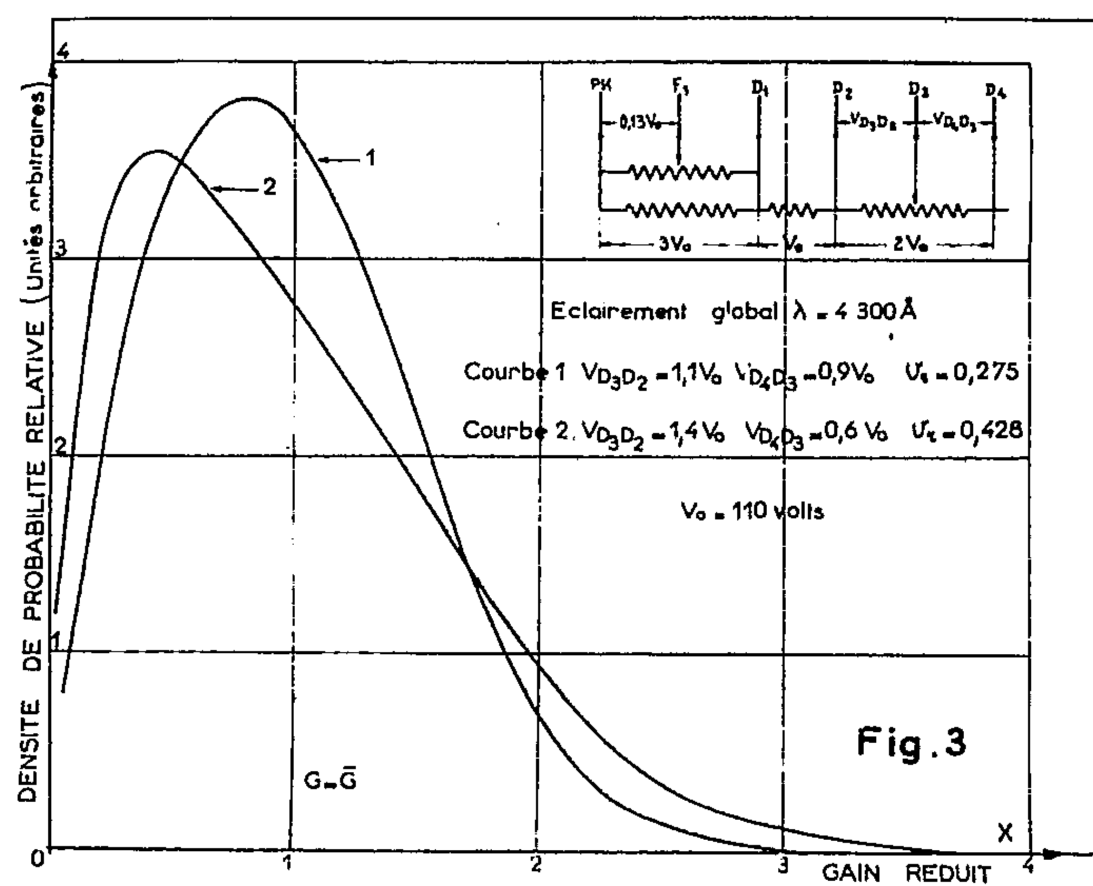
Nous avons calculé les variances relatives φ_r des spectres de la figure 1 et nous avons comparé celles-ci aux variances φ_{ph} déterminées théori-

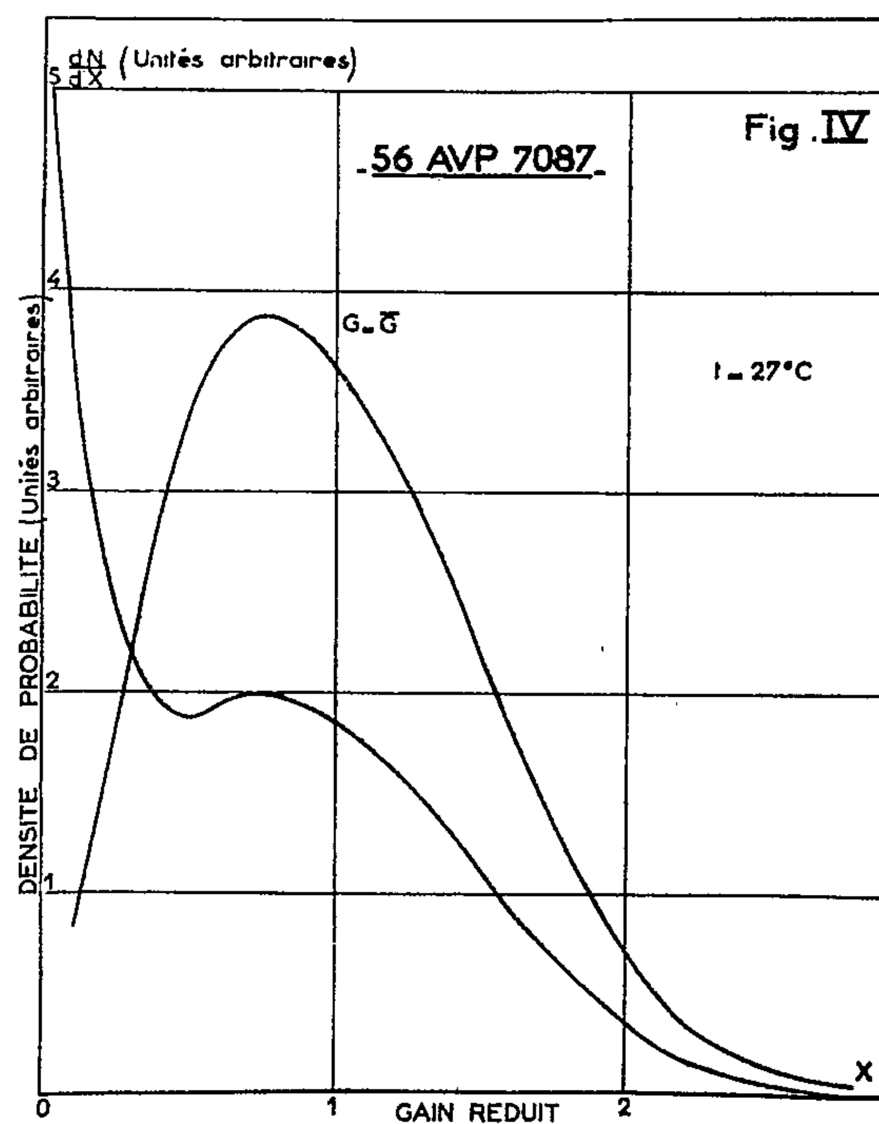




quement par la relation (2) en admettant que les fluctuations du gain par étage suivent une loi de Poisson. Les résultats de cette comparaison sont représentés sur la figure 2 et montrent que la statistique de l'émission secondaire diffère de celle de Poisson. Cette conclusion se confirme lorsqu'on

compare les spectres expérimentaux de la figure 1 avec ceux calculés théoriquement par Lombard et Martin [2] dans l'hypothèse où la statistique du gain par étage suit la loi de Poisson.





Pour toutes les distributions le gain moyen du multiplicateur a été pris égal à l'unité et celles-ci ont été normées.

On démontre théoriquement [3] que l'expression de la résolution en énergie d'un compteur à scintillations peut se mettre sous la forme (3) :

$$R = \frac{\Delta E}{E} = \theta(1 + \nu_r)^{\frac{1}{2}}, \tag{3}$$

avec $\theta = 2,36/\sqrt{\sigma}$, σ étant le nombre moyen d'électrons qui pénètrent dans le multiplicateur après chaque scintillation.

Nous avons d'abord mesuré la résolution de la raie à 661 keV du ^{137}Cs avec un scintillateur NaI (Tl), le spectre du multiplicateur étant représenté par la courbe 1 de la figure 3 avec $\nu_r = 0,275$, la valeur obtenue est $R = 8,3$ %, ce qui donne pour θ une valeur égale à 7,3 % : cette dernière valeur représente la résolution qu'on obtiendrait si le multiplicateur n'apportait aucune fluctuation.

Nous avons ensuite déréglé le potentiel de la troisième dynode du photomultiplicateur; dans ces conditions on ne change pas la valeur de σ mais le spectre du multiplicateur est représenté par la courbe 2 de la figure 3 avec $\nu_r = 0,428$; la résolution mesurée est alors 8,8 %, la valeur calculée à l'aide de l'expression (3) dans laquelle on donne à θ la valeur précédemment déterminée, est aussi égale à 8,8 %.

Cette expérience constitue une vérification de l'expression théorique (1), l'accord se faisant à 0,1 % près, c'est-à-dire à la précision des mesures expérimentales de résolution.

La figure 4 représente la distribution de probabilité du nombre d'électrons contenus dans une impulsion du courant d'obscurité pour un photomultiplicateur possédant un courant parasite d'environ 10^{-16} A au niveau de la photocathode. Sur la même figure, nous avons tracé le spectre d'électron unique correspondant : nous montrons ainsi la contribution du courant thermoélectronique de photocathode au courant d'obscurité; lorsque le tube considéré présente un courant parasite important cette « bosse » montrant la contribution de la photocathode n'apparaît pas car les autres causes de signal parasite sont prépondérantes.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) E. Breitenberger, *Prog. Nucl. Phys.*, 4, 1955, p. 56-94.

(2) F. J. Lombard et F. Martin, *Rev. Sc. Instr.*, 32, 1961, p. 200.

(3) G. A. Morton, *Colloque international sur l'électronique nucléaire*, Paris, 1958, Agence internationale de l'Énergie atomique, Vienne.

(*Laboratoires d'Électronique et de Physique appliquée.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Étude non linéaire de l'intégrateur parallèle à l'aide d'une approximation d'ordre supérieur à* 1. Note (*) de M. **Christian Mira**, transmise par M. Charles Camichel.

Une approximation du premier ordre est parfois insuffisante pour décrire le comportement physique d'un intégrateur parallèle dont l'équation présente un pôle très près de l'origine des axes du plan complexe. Une approximation du deuxième ordre ne rendra compte que de certains aspects de ce comportement.

Dans une Note précédente ([1]) avait été étudié le comportement de l'intégrateur parallèle de la figure 1, dans le cadre d'une approximation du premier ordre. On supposait que l'amplificateur de gain statique K avait une bande passante infiniment large. On avait posé $1 - K = \delta$, $\tau = RC$, $a = R(R_i)^{-1}$, R_i étant la résistance équivalente aux bornes de C. La relation qui liait l'entrée et la sortie était de la forme

$$V_s = KV + f(V_e), \qquad f(V_e) = -a_3 V_e^3 + a_5 V_e^5 - a_7 V_e^7,$$

$f(V_e)$ étant représenté par la figure 2.

En faisant varier les paramètres a_i, il est possible d'arriver à une solution à cycle limite du type représenté par la figure 3. Une telle solution ne peut s'expliquer que dans le cadre d'une approximation d'ordre supérieur à 1. Les points M et N de la figure 2 deviennent, d'après la théorie de Poincaré, des points de bifurcation.

Examinons les résultats que donne l'approximation qui consiste à assimiler l'amplificateur à un circuit à une constante de temps T_0. La relation entre les tensions V_e et V_s prend alors la forme

$$T_0\, dV_s (dt)^{-1} + V_s = KV_e + f(V_e),$$

le circuit extérieur vérifiant l'équation

$$\tau\, dV_e (dt)^{-1} - (E + V_s - V_e) + a V_e = 0.$$

Faisons le changement de variable :

$$\alpha(t) = V_e(t) - \overline{V}_e, \qquad \beta(t) = V_s(t) - \overline{V}_s,$$

$\overline{V}_e$ et $\overline{V}_s$ étant les racines du système

$$KV_e + f(V_e) - V_s = 0, \qquad (a+1) V_e - V_s = E.$$

Le comportement du circuit de la figure 1 est alors décrit par le système d'équations

$$\begin{cases} d\alpha (dt)^{-1} = -(a+1)(\tau)^{-1}\alpha + (\tau)^{-1}\beta, \\ d\beta (dt)^{-1} = K(T_0)^{-1}\alpha - (T_0)^{-1}\beta + (T_0)^{-1}\left[f(\alpha + \overline{V}_e) - f(V_e)\right]. \end{cases}$$

L'équation caractéristique de ce système donne alors la solution

$$S_{1,2} = -[\tau + (a+1)T_0](2T_0\tau)^{-1} \pm (2T_0\tau)^{-1}\sqrt{[\tau + (a+1)T_0]^2 - 4\tau T_0[\delta + a - f']}.$$

Pour $\delta + a = 0$ (pôle à l'origine des axes du plan complexe), la bifurcation aura lieu si $f'(\overline{V}_e) = 0$. On retrouve ainsi les points M et N de la figure 2.

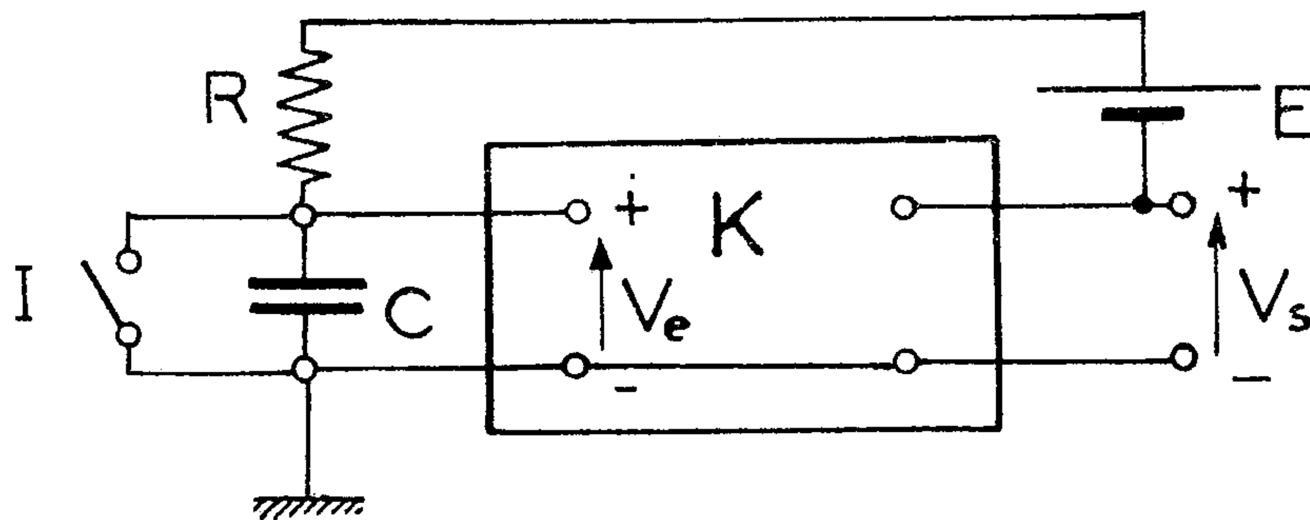


Fig. 1.

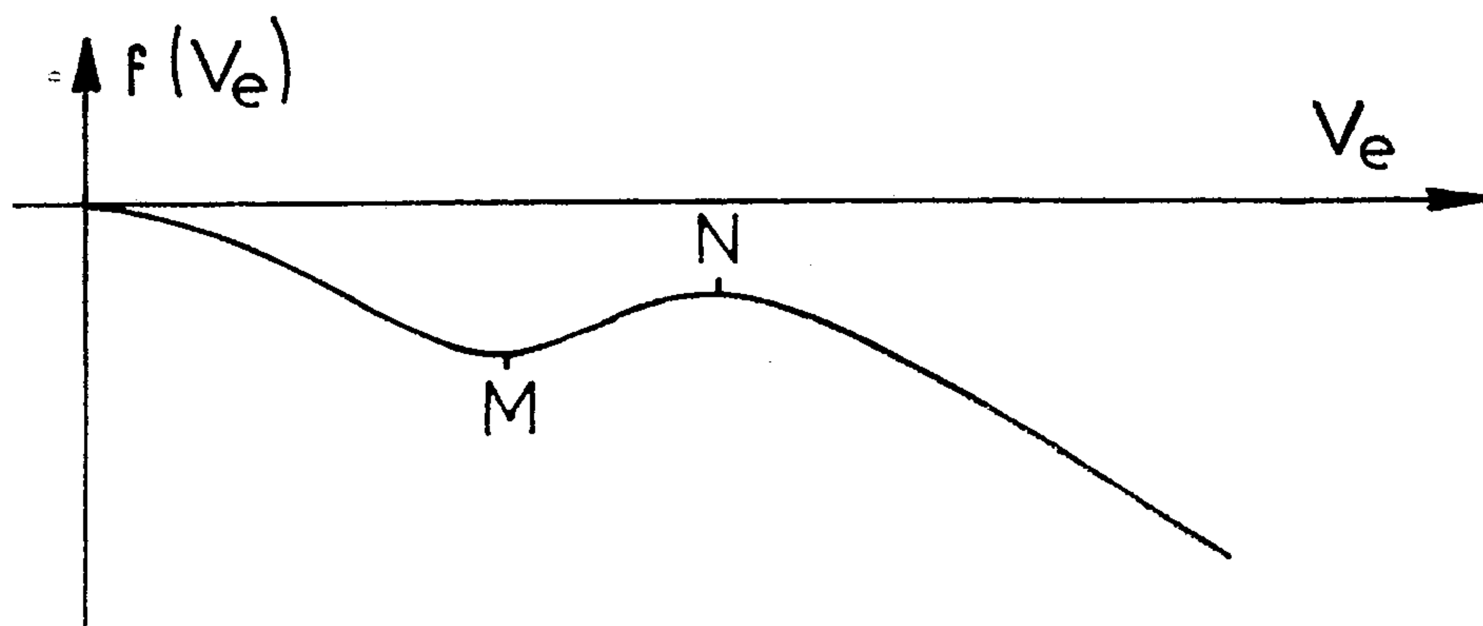
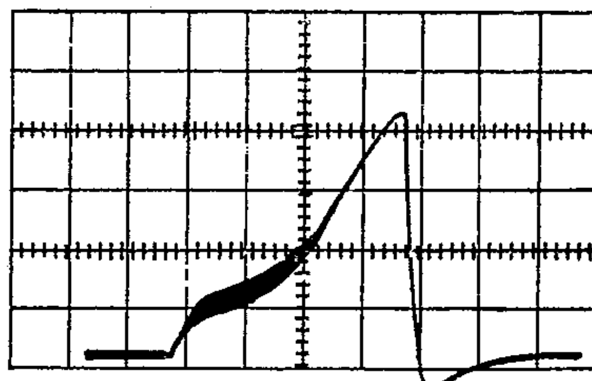


Fig. 2.


Fig. 3.

On voit cependant que la région de la courbe $f(V_e)$ où $f'(V_e)$ est positif correspond à un nœud stable. D'autre part, l'application du critère de Bendixon montre qu'il ne peut pas exister d'oscillations continues à amplitude constante.

Une approximation d'ordre 2 ne permet donc pas de rendre compte de tous les aspects du comportement physique du montage de la figure 1. L'assimilation de l'amplificateur (à transistors) à un circuit à une constante de temps, plus un retard, qui pourra être fonction de V_e, donnerait une description convenable du phénomène ([2]), mais entraînerait de très longs calculs.

(*) Séance du 14 janvier 1963.
([1]) J. LAGASSE et C. MIRA, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2314.
([2]) I. GUMOWSKI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 822.

(*Laboratoire de Génie électrique, 2, rue Camichel, Toulouse.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Analyse harmonique des signaux de résonance magnétique électronique en champ fort.* Note (*)
de Mlle **Geneviève Lhote** et M. **Jean-Gérard Théobald**, transmise par M. Louis Néel.

La forme du deuxième harmonique d'un signal de résonance magnétique électronique en présence d'une modulation du champ continu a été calculée. Le signal a été observé sur un anthracite. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les prévisions théoriques.

En présence d'un champ de modulation haute fréquence, $a = A \sin \Omega t$, de pulsation Ω, les composantes transversales u et v ([1]) de l'aimantation peuvent se mettre sous la forme d'un développement en série de Fourier :

$$f = v_0 + iu_0 + \sum_n (v_{n,0} + iu_{n,0}) \sin n\Omega t + \left(v_{n,\frac{\pi}{2}} + iu_{n,\frac{\pi}{2}}\right) \cos n\Omega t.$$

Les expériences relatives au terme constant et au premier harmonique du signal ont été décrites dans des publications précédentes [([2]), ([3]), ([5])]. La présente Note se propose d'étudier le terme d'ordre 2 de ce développement, soit

$$f_2 = (v_{2,0} + iu_{2,0}) \sin 2\Omega t + \left(v_{2,\frac{\pi}{2}} + iu_{2,\frac{\pi}{2}}\right) \cos 2\Omega t.$$

Le calcul théorique de la forme de l'harmonique 2 en fonction du champ continu a été effectué dans le cas où le champ de modulation est faible par rapport à la largeur de raie et en absence de saturation. Les courbes théoriques représentant la forme du signal pour une raie lorentzienne de largeur 1,4 gauss et pour une modulation à la fréquence 8 MHz sont portées sur la figure 1. La constante de proportionnalité C est égale à

$$C = \frac{8}{|\gamma| H_1 M_0 t_2 \Delta^2};$$

γ est le rapport gyromagnétique;

M_0 est l'aimantation à l'équilibre dans le champ continu de résonance H_0 ($H_0 = 3\,200$ gauss);

t_2 est le temps de relaxation transversale;

H_1 est le champ hyperfréquence de pulsation $|\gamma| H_0$.

La quantité Δ est définie par la relation $\Delta = |\gamma| A/\Omega$, A étant l'amplitude du champ de balayage et Ω sa pulsation.

Pour observer le phénomène, nous avons utilisé le spectromètre dont le principe a été donné dans une Note précédente [1] et qui permet un balayage du champ magnétique à des fréquences comprises entre 0,300 et 17 MHz.

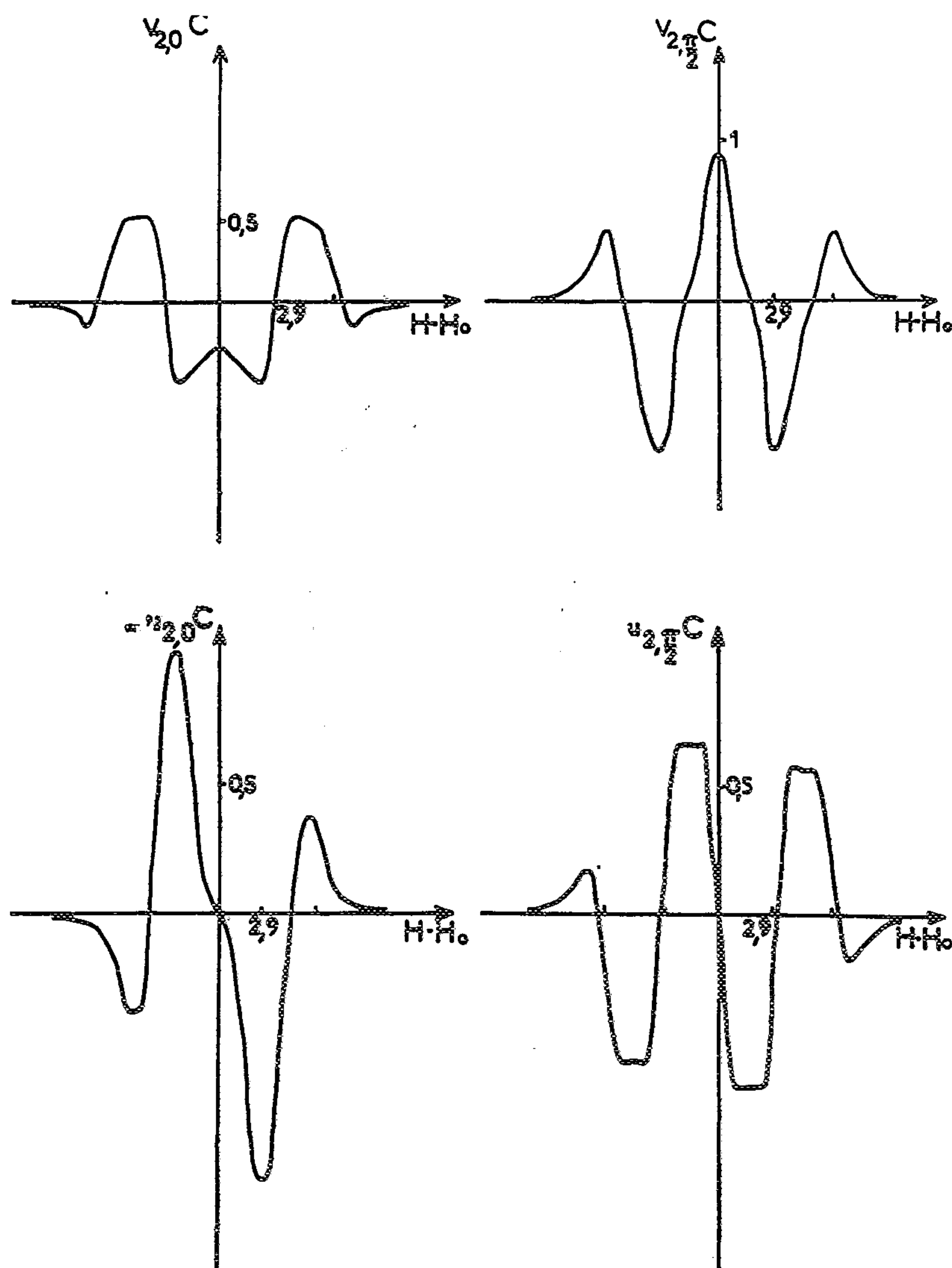


Fig. 1.

La figure 2 montre les courbes observées expérimentalement pour un anthracite. L'accord des courbes expérimentales avec les courbes théoriques est satisfaisant.

Le rapport des aires S_1 et S_2 comprises respectivement sous les courbes $v_{2,0}$ et $v_{2,(\pi/2)}$ est égal à

$$\frac{S_1}{S_2} = -\frac{3\Omega t_2}{(\Omega t_2)^2 - 2} \qquad \text{lorsqu'on a} \quad \Omega t_2 > 1.$$

Cette relation est indépendante des inhomogénéités du champ et permet en principe, lorsque le rapport signal/bruit est suffisant, de calculer la largeur des paquets de spins dont est formée une raie inhomogène (²).

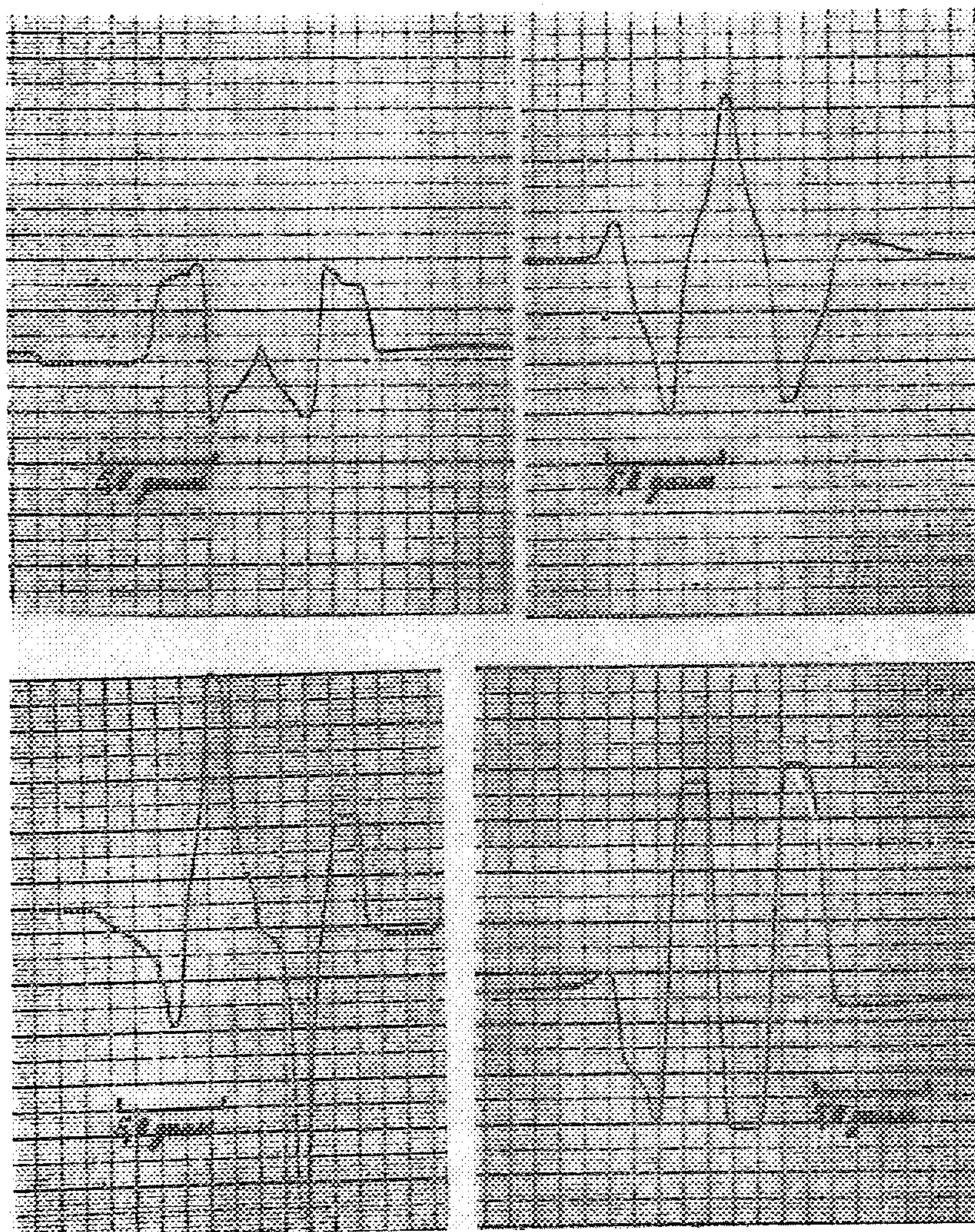


Fig. 2.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(¹) F. Bloch, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 459.

(²) J.-C. Theobald et J. Uebersfeld, *Structure des raies de résonance électronique inhomogènes* (*Colloque Ampère*, Eindhoven, juillet 1962) (à paraître dans les *Arch. des Sc.*).

(³) J.-L. Motchane, J.-G. Theobald et J. Uebersfeld, *Structure of inhomogeneously broadened lines* in *E. S. R.* *1rst International conference on paramagnetic resonance*, Jerusalem, juillet 1962.

(⁴) J.-G. Theobald et J. Uebersfeld, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3030.

(⁵) J.-G. Theobald, *Thèse*, Besançon, juillet 1962, à paraître aux *Ann. Phys.*

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,*
Faculté des Sciences, Besançon.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Sur la variation d'énergie potentielle et les principes variationnels concernant l'équilibre et la stabilité d'un plasma chaud dans un champ magnétique fort.* Note (*) de M. **Jean Andreoletti**, présentée par M. Francis Perrin.

Par la considération de distributions de probabilité sur les lignes magnétiques, on obtient une démonstration dynamique très directe de la variation d'énergie potentielle; on en déduit deux principes variationnels concernant l'équilibre et la stabilité, ainsi qu'un principe limite relatif à la stabilité d'un plasma de faible pression.

Soit un gaz de particules chargées dans un champ magnétique fort. On considérera ici une théorie d'ordre o en m/q, et l'on pourra en particulier utiliser les invariants adiabatiques

$$\nu = \frac{u_\perp^2}{2\mathrm{B}} \qquad \text{et} \qquad \mathrm{J} = \int u_\parallel \, dl.$$

Si l'on considère la distribution de probabilité des particules sur les lignes magnétiques $\mathrm{F}(t, \overline{\Phi}, \nu, \mathrm{J})$, où $\overline{\Phi} \equiv (\varphi^1, \varphi^2)$ est un couple de variables désignant les lignes magnétiques et tel que $\overline{\mathrm{B}} = \nabla\varphi^1 \wedge \nabla\varphi^2$, on a l'équation d'évolution

$$\frac{\partial \mathrm{F}}{\partial t} + \frac{d\overline{\Phi}}{dt} \cdot \frac{\partial \mathrm{F}}{\partial \overline{\Phi}} = 0;$$

et les solutions stationnaires $(\partial/\partial t = 0)$ sont de la forme

$$\mathrm{F}(\varepsilon, \nu, \mathrm{J}), \qquad \text{où} \quad \varepsilon = \frac{u^2}{2}.$$

Lors d'une perturbation, on a $\delta_{\mathrm{L}} \mathrm{F} = 0$ (δ_{L}, perturbation de Lagrange) et la variation de l'énergie du gaz a pour expression

$$\delta \mathrm{W}_c = \sum m \int \delta\varepsilon \, \mathrm{F} \, d\mathrm{J} \, d\nu \, d\Phi = \sum m \int \delta\varepsilon \, \mathrm{F} \mathrm{J}_\varepsilon \, d\varepsilon \, d\nu \, d\Phi.$$

La variation d'énergie de chaque particule $\delta\varepsilon$ résulte de la contrainte adiabatique $\delta \mathrm{J}(\varepsilon, \nu, \overline{\Phi}) = 0$ et l'on obtient ainsi

$$\delta^1 \mathrm{W}_c = \sum m \int \delta^1_\varepsilon \, \mathrm{F} \mathrm{J}_\varepsilon \, \delta\varepsilon \, d\nu \, d\Phi = \int d\Phi \frac{dl}{\mathrm{B}} \left(p_\perp \frac{\delta^1 \mathrm{B}}{\mathrm{B}} - p_\parallel \frac{\delta^1 \, dl}{dl} \right),$$

$$\delta^2 \mathrm{W}_c = \sum m \int \delta^2 \varepsilon \, \mathrm{F} \mathrm{J}_\varepsilon \, d\varepsilon \, d\nu \, d\Phi = \int d\Phi \frac{dl}{\mathrm{B}} \left[p_\perp \left(\frac{\delta^2 \mathrm{B}}{\mathrm{B}} + \frac{\delta^1 \mathrm{B}}{\mathrm{B}} \frac{\delta^1 \, dl}{dl} \right) - p_\parallel \frac{\delta^2 \, dl}{dl} \right]$$

$$- \frac{1}{2} \int d\Phi \frac{dl}{\mathrm{B}} \sum m \frac{\mathrm{B}}{u_\parallel} \, d\varepsilon \, d\nu \, \mathrm{F}_\varepsilon \left\{ \left(\frac{\displaystyle\int \frac{dl}{u_\parallel} \left(u_\parallel^2 \frac{\delta^1 \, dl}{dl} - \nu \mathrm{B} \frac{\delta^1 \mathrm{B}}{\mathrm{B}} \right)}{\displaystyle\int \frac{dl}{u_\parallel}} \right)^2 - \nu^2 \mathrm{B}^2 \left(\frac{\delta^1 \mathrm{B}}{\mathrm{B}} \right)^2 \right\}.$$

Les variations de B et de dl sont obtenues à partir de l'équation

$$\frac{\partial \overline{B}}{\partial t} = \nabla \wedge (\overline{V} \wedge \overline{B})$$

qui exprime que le mouvement perpendiculaire du gaz est identique à celui des lignes magnétiques, et l'on retrouve ainsi pour la perturbation d'énergie potentielle (magnétique + cinétique autour du mouvement moyen) les expressions de Kruskal et Oberman ([1]). Ces expressions sont indépendantes de la composante $\xi_{\parallel}$ du déplacement, et elles peuvent être mises sous la forme suivante :

$$(\text{où}\quad \overline{Q} \equiv \nabla \wedge (\overline{\xi} \wedge \overline{B});\quad p_+ \equiv p_\perp;\quad p_- \equiv p_\parallel - p_\perp)$$

$$\delta^1 W_{m+c}(\overline{\xi}_\perp) = \int d\Phi \frac{dl}{B}\left\{\frac{\overline{B}.\overline{Q}}{\mu_0} - (p_+ \nabla.\overline{\xi} + p_- \overline{n}\overline{n} : \nabla\overline{\xi})\right\},$$

$$\begin{aligned}
\delta^2 W_{m+c}(\overline{\xi}_\perp \overline{\xi}_\perp) = {} & \frac{1}{2}\int d\Phi \frac{dl}{B}\left\{\frac{\overline{Q}^2}{\mu_0} + \overline{J}.\overline{\xi} \wedge \overline{Q} + (\nabla.\overline{\xi})\overline{\xi}.\nabla p_+ \right. \\
& + 2p_+(\overline{n}\overline{n} : \nabla\overline{\xi} - \nabla.\overline{\xi})^2 + (\overline{n}\overline{n} : \nabla\overline{\xi})\overline{\xi}.\nabla p_- \\
& + p_-[(\nabla.\overline{\xi})(\overline{n}\overline{n} : \nabla\overline{\xi}) + (\overline{n}\overline{n} : \nabla\overline{\xi})^2 \\
& \left. - ((\overline{n}.\nabla\overline{\xi} - \overline{\xi}.\nabla\overline{n})\overline{n} + \overline{n}(\overline{n}.\nabla\overline{\xi} - \overline{\xi}.\nabla\overline{n})) : \nabla\overline{\xi}]\right\} \\
& - \frac{1}{2}\int d\Phi \frac{dl}{B}\sum m \frac{B}{u_\parallel} d\varepsilon\, d\nu\, F_\varepsilon \\
& \times \left\{\left(\frac{\int \frac{dl}{u_\parallel}[u_\parallel^2(\overline{n}\overline{n} : \nabla\overline{\xi}) - \nu B(\overline{n}\overline{n} : \nabla\overline{\xi} - \nabla\overline{\xi})]}{\int \frac{dl}{u_\parallel}}\right)^2 \right. \\
& \left. - \nu^2 B^2(\overline{n}\overline{n} : \nabla\overline{\xi} - \nabla.\overline{\xi})^2\right\}.
\end{aligned}$$

En séparant l'énergie cinétique du mouvement moyen $(1/2)\rho\,\overline{V}^2$, la conservation de l'énergie totale U implique les relations

$$0 = \delta^1 U = \int d\tau\left(\rho\overline{V}.\delta^1\overline{V} + \frac{1}{2}\delta^1\rho\,\overline{V}^2\right) + \delta^1 W,$$

$$0 = \delta^2 U = \int d\tau\left(\frac{1}{2}\rho(\delta^1\overline{V})^2 + \rho\overline{V}.\delta^2\overline{V} + \delta^1\rho\overline{V}.\delta^1\overline{V} + \frac{1}{2}\delta^2\rho\,\overline{V}^2\right) + \delta^2 W,$$

où

$$W \equiv \int d\tau\left(\frac{1}{2}\operatorname{Tr}\overline{\overline{p}} + \frac{\overline{B}^2}{2\mu_0} + \frac{\varepsilon_0}{2}\overline{E}^2\right)$$

joue un rôle d'énergie potentielle vis-à-vis du mouvement moyen.

La première relation permet d'obtenir un principe variationnel d'équilibre selon lequel une condition nécessaire et suffisante d'équilibre est

$$\delta^1 W(\overline{\xi}) = 0 \quad \text{quel que soit } \overline{\xi}.$$

La seconde relation permet d'obtenir un principe variationnel de stabilité selon lequel, une condition nécessaire et suffisante de stabilité d'un état d'équilibre est

$$\delta^2 W_{m+c}(\overline{\xi}\,\overline{\xi}) \geqq 0 \quad \text{quel que soit } \overline{\xi}.$$

Cette dernière proposition résulte des points suivants :

L'équation du mouvement moyen

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \overline{\xi}}{\partial t^2} = -\nabla . \delta\overline{\overline{p}}\,(\overline{\xi}_\perp) + \overline{J} \wedge \delta\overline{B} + \left(\frac{\nabla \wedge \delta\overline{B}}{\mu_0} - \frac{\partial}{\partial t}\varepsilon_0\,\delta\overline{E}\right) \wedge \overline{B}$$

peut se mettre sous la forme

$$\rho_0 \ddot{\overline{\xi}} + \varepsilon_0 B_0^2\, \ddot{\overline{\xi}}_\perp = G\left(\rho_0 \overline{\xi} + \varepsilon_0 B_0^2\, \overline{\xi}_\perp\right),$$

où G est un opérateur linéaire indépendant du temps.

La relation de conservation $\delta^2 U = 0$ se met sous la forme

$$0 = \delta^2 U = \int d\tau \left\{ \frac{1}{2}\rho_0\, \dot{\overline{\xi}}^2 + \frac{1}{2}\varepsilon_0\, B_0^2\, \dot{\overline{\xi}}_\perp^2 \right\} + \delta^2 W_{m+c}(\overline{\xi}_\perp\,\overline{\xi}_\perp)$$

et permet de montrer que l'opérateur G est self-adjoint.

On remarquera que, dans une théorie d'ordre o en m/q, l'énergie du champ électrique ne joue pas un rôle d'énergie potentielle, et ceci à cause de la liaison $\delta\overline{E} = -\delta\overline{V} \wedge \overline{B}_0$ avec le mouvement moyen. Les démonstrations de B. Trubnikov [2] et de R. Kulsrud [3] omettent cette énergie électrique qui est cependant d'ordre o en m/q.

Cas d'un plasma de faible pression ($\beta \equiv W_c/W_m \ll 1$). — L'équation du mouvement des lignes de force

$$(\rho + \varepsilon_0 B^2)\frac{\partial^2 \overline{\xi}_\perp}{\partial t^2} = \frac{\nabla \wedge \delta\overline{B}}{\mu_0} \wedge \overline{B} - (\nabla\, \delta\overline{\overline{p}})_\perp + (\overline{J} \wedge \delta\overline{B})_\perp$$

montre que, si l'on exclut les états où $J_\parallel \gg J_\perp$, le carré de la pulsation est d'ordre 1 en β : $\omega^2 \sim \beta$.

Si l'on considère un état d'équilibre, la conservation de l'énergie totale s'écrit

$$\begin{aligned} 0 = \delta U = \int d\tau \Big\{ & \frac{1}{2}\operatorname{Tr} \delta^1 \overline{\overline{p}} + \frac{\overline{B}\,.\,\delta^1\overline{B}}{\mu_0} + \frac{1}{2}\rho\,(\delta^1\overline{V})^2 \\ & + \frac{1}{2}\operatorname{Tr}\delta^2\overline{\overline{p}} + \frac{(\delta^1\overline{B})^2}{2\mu_0} + \frac{\overline{B}.\delta^2\overline{B}}{\mu_0} + \frac{\varepsilon_0(\delta^1\overline{E})^2}{2} + o(\delta^3)\Big\} \\ = \int d\tau \Big\{ & \frac{1}{2}\operatorname{Tr}\delta^1\overline{\overline{p}} - \overline{\xi}.\overline{J} \wedge \overline{B} + \frac{1}{2}\rho_0\left(\dot{\overline{\xi}}\right)^2 + \frac{1}{2}\operatorname{Tr}\delta^2\overline{\overline{p}} + \frac{(\delta^1\overline{B})^2}{2\mu_0} \\ & + \frac{1}{2}\left(\overline{\xi}.\nabla\overline{\xi}.\nabla.\overline{\overline{p}} - \overline{\xi}.\overline{J} \wedge \delta^1\overline{B}\right) + \frac{\varepsilon_0}{2}\left(\overline{B} \wedge \dot{\overline{\xi}}\right)^2 + o(\delta^3)\Big\}. \end{aligned}$$

Seul le terme en $(\delta^1\overline{B})^2/2\mu_0$ est d'ordre o en β, et l'on doit avoir

$$0 = \int d\tau \left\{\frac{1}{2}\operatorname{Tr}\delta^1\overline{\overline{p}}\right\} = \int d\tau \left\{\frac{1}{2}\rho_0\left(\dot{\overline{\xi}}\right)^2 + \frac{\varepsilon_0 B_0^2}{2}\left(\dot{\overline{\xi}}_\perp\right)^2 + \frac{1}{2}\operatorname{Tr}\delta^2\overline{\overline{p}} + \frac{1}{2}\overline{\xi}\,\nabla.\overline{\xi}.(\nabla.\overline{\overline{p}})\right\},$$

avec $\bar{\xi}$ tel que

$$\delta^1 \overline{B} = \nabla \wedge (\bar{\xi} \wedge \overline{B}) = 0.$$

La première relation montre que pour un état d'équilibre, on a, à l'ordre 1 en β,

$$\delta^1 W_\beta[\bar{\xi}] \equiv \delta^1 W_c = 0$$

pour tout $\bar{\xi}$ tel que $\nabla \wedge (\bar{\xi} \wedge \overline{B}) = 0$.

La seconde relation fournit un principe variationnel de stabilité, limite du principe ci-dessus, et selon lequel, à l'ordre 1 en β, une condition nécessaire et suffisante de stabilité d'un état d'équilibre sans surfaces magnétiques est

$$\delta^2 W_\beta[\bar{\xi}\bar{\xi}] \equiv \delta^2 W_c + \frac{1}{2}\int d\tau\, \bar{\xi}.\nabla\bar{\xi}.(\nabla.\overline{\overline{p}}) \geq 0$$

pour tout $\bar{\xi}$ tel que $\nabla \wedge (\bar{\xi} \wedge \overline{B}) = 0$.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) M. KRUSKAL et C. OBERMAN, *Phys. of Fluids*, 1, 1958, p. 275.

(2) B. TRUBNIKOV, *Phys. of Fluids*, 5, 1962, p. 184.

(3) R. KULSRUD, *Phys. of Fluids*, 5, 1962, p. 192.

[*Service Documentation du C. E. N. de Saclay BP* n° 2, *Gif-sur-Yvette*, (*S. et O.*)].

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Mesures des constantes optiques du benzène, du bromoforme et du tétrachlorure de silicium dans la région de* 600 cm^{-1}. Note (*) de Mme **Mireille Cameo**, présentée par M. Jean Lecomte.

Mesures récentes dans l'infrarouge des indices de réfraction et d'absorption pour trois bandes intenses de substances organiques liquides d'après une méthode mise au point auparavant.

1. Nous nous proposons d'appliquer, aux très fortes bandes d'absorption du benzène, du bromoforme et du tétrachlorure de silicium, situées entre 750 et 550 cm^{-1}, la méthode décrite dans une Note antérieure [1]. Pour ces composés, il restait assez d'énergie, malgré un accroissement sensible des longueurs d'onde, relativement à nos déterminations antérieures.

Comme précédemment, nous obtenons deux séries de spectres de réflexion, qui nous permettent de calculer les valeurs des indices de réfraction et d'absorption *à l'intérieur même des bandes*, malgré leur grande intensité. Il a fallu seulement modifier l'organe dispersif du spectrographe, en le munissant, au lieu d'un prisme en chlorure de sodium, d'un prisme en bromure de potassium. Également, pour conserver une transmission spectrale suffisante aux faces des cuves à réflexion utilisées avec les liquides indiqués, nous avons recouru au bromoiodure de thallium (KRS 5) et au bromure de potassium.

2. Nous limiterons cette Note à l'exposé des résultats expérimentaux, sans considérations théoriques, sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement.

Tout d'abord, la figure 1 nous présente les valeurs de n et $\varkappa$ respectivement indices de réfraction et d'absorption, pour la bande fondamentale ν_3 (vibration de valence triplement dégénérée) du tétrachlorure de silicium. Cette bande, extrêmement forte si l'on tient compte qu'il s'agit d'une substance liquide, donne lieu aux plus grandes variations d'indices que nous ayons obtenues par notre méthode. Nous trouvons, sur la figure 2, les valeurs de ces mêmes constantes pour la bande fondamentale ν_5^{C-Br} du bromoforme (vibration de valence doublement dégénérée). Il est à signaler que notre méthode ne nous permet pas de mesurer les variations dues à la bande de combinaison $\nu_2 + \nu_6$, qui se placerait dans la même région spectrale. La figure 3 correspond à la bande $\nu_4^{C-H\perp}$ du benzène, la plus forte de son spectre, qui représente une oscillation gauche du plan des atomes d'hydrogène vis-à-vis des atomes de carbone, dans l'hypothèse d'une symétrie D_{6h} de la molécule du benzène.

Ces diverses valeurs de n et $\varkappa$ nous permettent, par le tracé des courbes $2n\varkappa$ et $n^2 - \varkappa^2$ et d'après les formules classiques de la dispersion, de pointer avec exactitude la fréquence de vibration des bandes ci-dessus définies et de mesurer leurs demi-largeurs à mi-hauteur Δ [2]. En utilisant

la relation simple qui relie pour la fréquence ν_0, le coefficient d'absorption maximal $\varkappa_M$, la demi-largeur à mi-hauteur Δ et l'intensité totale A de la bande, nous avons calculé la valeur de cette intensité (tableau I) :

$$A = 4\pi^2 \nu_0 \Delta \varkappa_M.$$

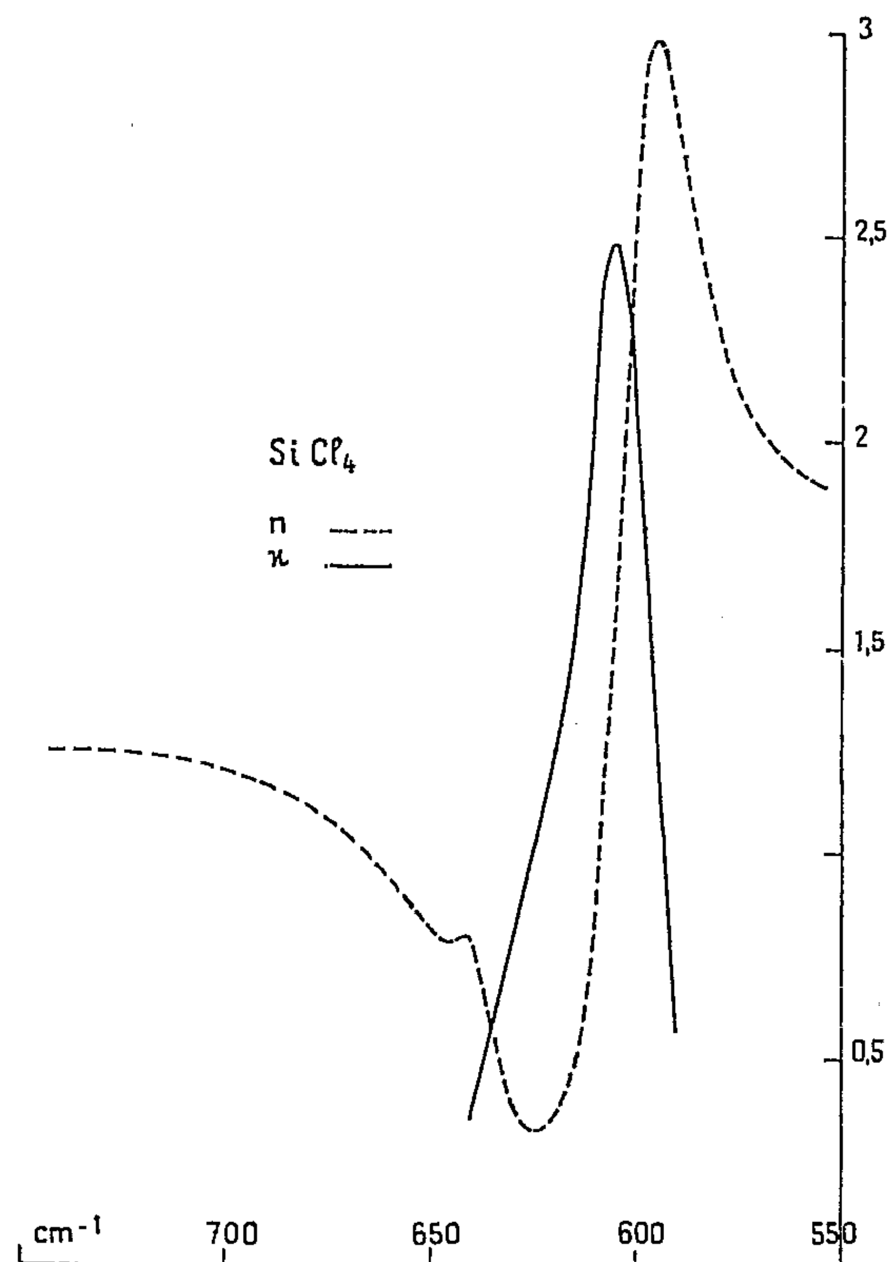


Fig. 1.

TABLEAU I.

		ν_0 (cm^{-1}).	Δ (cm^{-1}).	A (cm^{-2}).
C_6H_6	ν_4	671	6	$1,7.10^5$
CBr_3H	ν_3	653	11	2,2 »
$SiCl_4$	ν_5	607	9	5,3 »

3. Grâce à des mesures de pouvoir réflecteur, effectuées sous une incidence normale avec un spectrographe à prisme de modèle courant, nous avons obtenu les valeurs des constantes optiques *à l'intérieur* de trois bandes d'absorption très intenses. De plus, par un calcul extrêmement simple, nous en avons déduit une valeur (probablement approchée) de l'intensité de ces mêmes bandes dont la mesure par transmission soulèverait de très grosses difficultés expérimentales.

Nous obtenons ainsi une confirmation relativement à la généralité de notre méthode. Si l'on désirait l'étendre à des bandes d'absorption très fortes de liquides, situées à des longueurs d'onde plus grandes que celles qui sont considérées dans cette Note, on rencontrerait vraisem-

blablement des difficultés expérimentales assez grandes. En effet, en raison de la diminution rapide de l'énergie, et de la faiblesse des pouvoirs réflecteurs des liquides, même pour la région de leurs plus fortes bandes

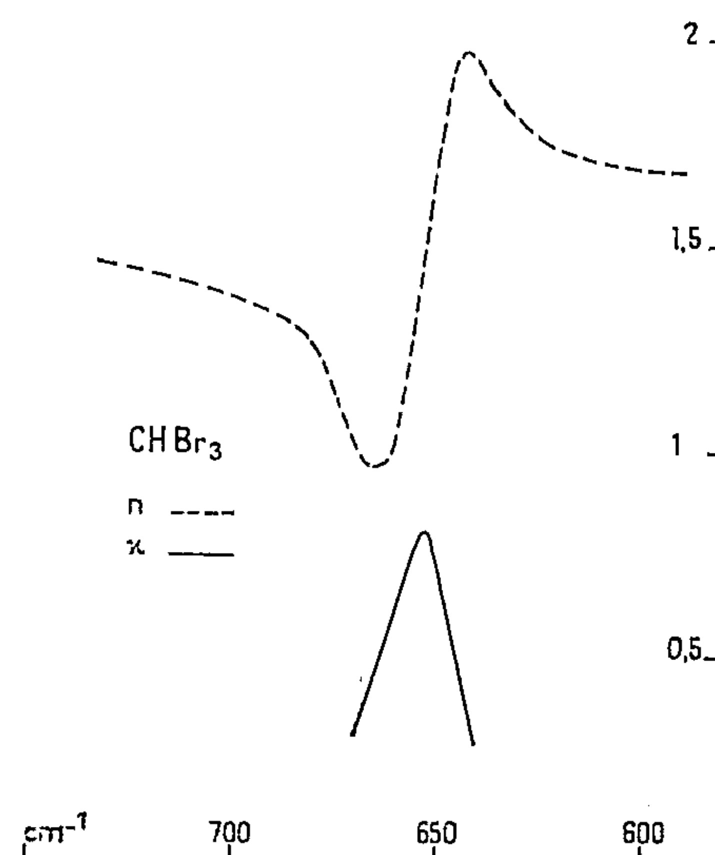


Fig. 2.

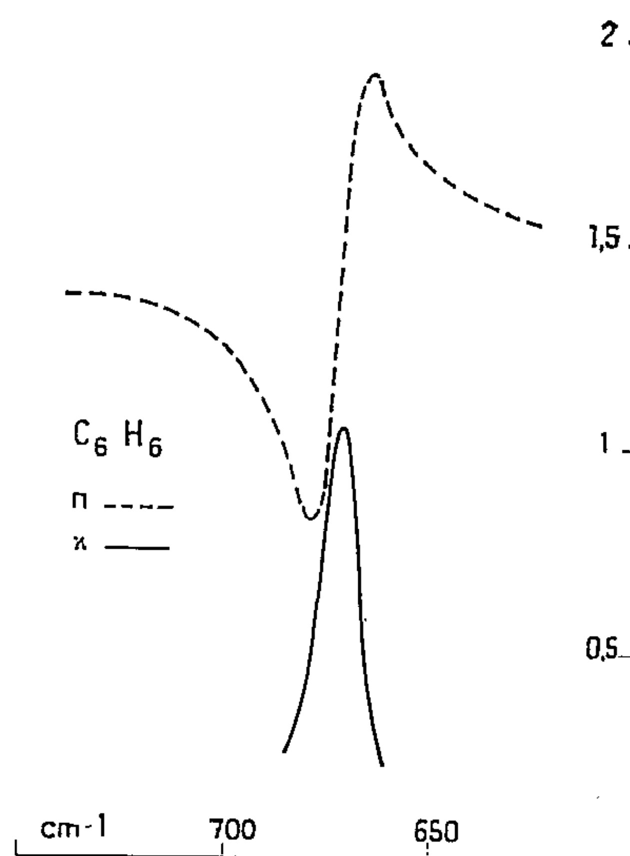


Fig. 3.

d'absorption, les mesures des spectres de réflexion porteraient, en dessous de 500 cm^{-1} par exemple (c'est-à-dire au-delà d'une longueur d'onde de 20 μ) sur des quantités d'énergie très réduites, ce qui pourrait conduire à des résultats fort peu précis ou même empêcher complètement les déterminations.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(¹) M. CAMEO, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1434.

(²) M. CAMEO et J. VINCENT-GEISSE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1579.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouges de tétrazoles* 1.5-*alkyl- ou aryl-disubstitués*. Note (*) de Mlle **Andreina Alemagna**, présentée par M. Jean Lecomte.

On étudie le spectre d'absorption infrarouge de tétrazoles substitués en 1 et en 5 par des groupements aliphatiques ou aromatiques; on indique les fréquences caractéristiques du noyau hétérocyclique.

Lieber et coll. [1], en 1951, ont mesuré, à l'état solide, en pâte avec de l'huile de paraffine, le spectre d'absorption infrarouge du tétrazole et d'un certain nombre de ses dérivés substitués en 5 par des halogènes ou des fonctions azotées. Ces auteurs indiquent la région entre 9 et 10 μ comme caractéristique du noyau tétrazolique. Une vibration de ce noyau se placerait aussi vers 13,5 μ; mais on ne peut pas s'en servir pour des buts analytiques, car cette bande n'existe pas dans tous les spectres étudiés. L'huile de paraffine employée présentant deux bandes très intenses entre 6,5 et 7,3 μ, cette région spectrale n'avait pas été examinée. Cependant, deux bandes assez fortes, entre 6,5 et 7 μ, sont très visibles dans le spectre infrarouge du tétrazole obtenu ultérieurement avec des pastilles de KBr par Otting [2].

Murphy et Picard [3], aussi bien que Finnegan et coll. [4], ont mesuré le spectre de quelques 5-amino-tétrazoles, mais aucun de ces auteurs ne s'est posé le problème de l'attribution des bandes aux modes de vibration du noyau tétrazolique, et l'on ne trouve, par ailleurs, pas de renseignements à ce sujet.

Nous avons enregistré le spectre des composés suivants :

1° 1-éthyl-5-phényl-tétrazole; 2° 1.5-diphényl-tétrazole; 3° 1-phényl-5-*p*-méthoxyphényl-tétrazole; 4° 1-*o*-chlorophényl- 5 -phényl - tétrazole; 5° 1-*m*-tolyl-5-*p*-nitrophényl-tétrazole; 6° 1.5-dicyclohexyl-tétrazole.

Ces composés ont été préparés selon les méthodes, précédemment adoptées par Bacchetti et Alemagna [5], et soigneusement purifiés par cristallisations répétées. Les composés 1°, 2°, 3°, 4°, 6° se laissent étudier, soit à l'état solide, en pastilles de KBr, soit en solution dans CCl_4 et le composé 5° seulement à l'état solide, car il est pratiquement insoluble dans CCl_4 comme dans CS_2 ou $CHCl_3$. Les spectres ont été obtenus à l'aide de deux spectrophotomètres Perkin-Elmer modèle 21, équipés respectivement avec des prismes de CaF_2 ou de NaCl.

Les spectres de chacun de nos composés présentent les bandes correspondant aux vibrations caractéristiques des substituants dans les positions 1 et 5, telles qu'elles se trouvent dans la littérature. [J. Lecomte [6] et L.-J. Bellamy [7]; *voir* aussi : Randle et Whiffen [8] et Green [9] sur le noyau benzénique monosubstitué.]

Mises à part les bandes attribuables aux substituants, il en reste encore un certain nombre d'autres pour chaque composé. Nous avons réuni dans le tableau I les maximums qui apparaissent dans tous nos spectres, et nous les interpréterons comme il suit :

La bande assez intense entre 730 et 778 cm^{-1}, correspond, peut-être, à celle que Lieber et coll. [1] trouvent parfois vers 13,5 μ, et qui n'est pas présente dans le tétrazole : elle caractérise probablement le noyau tétrazolique 1.5-alkyl- ou aryl-disubstitué. En effet, cette bande semble se déplacer vers les longueurs d'onde plus courtes, si le substituant en 5 ne peut pas se conjuguer avec le noyau tétrazolique (cyclohexyl-) et vers des longueurs d'onde plus grandes, s'il s'agit d'un groupement attracteur d'électrons (*p*-nitrophényl-), tandis qu'elle se place à des fréquences moyennes, s'il y a en 5 un groupement donneur d'électrons (*p*-méthoxyphényl-). Ce comportement s'explique si l'on admet que les électrons π du noyau tétrazolique participent, de quelque façon, à cette vibration.

TABLEAU I.

Composé R—C═N, R'—N, N, N (cycle tétrazolique)		Fréquences (en cm^{-1}) dans les régions vers :					
R.	R'.	1500.	1450.	1300.	1270.	1100.	750.
Éthyl	Phényl	1529	1448	1308	1260	1110	740
Phényl	Phényl	1500	1450	1320	1270	1105	745
Phényl	*p*-méthoxyphényl	1500	1445	1310	1260	1105	750
o-chlorophényl	Phényl	1492	1449	1305	1275	1103	740
m-tolyl	*p*-nitrophényl	1518	1450	1308	1265	1112	730
Cyclohexyl	Cyclohexyl	1500	1450	1317	1270	1100	778

La bande étroite, d'intensité moyenne, vers 1100 cm^{-1}, est la seule qui soit présente dans tous nos spectres dans la région indiquée par Lieber et coll. [1] comme caractéristique du noyau tétrazolique. Nous sommes aussi favorable à attribuer à des oscillations de ce noyau les deux bandes, d'intensité variable suivant le composé examiné, vers 1270 et 1310 cm^{-1}, de même que les deux bandes très intenses vers 1450 et 1500 cm^{-1}. En effet, tous les noyaux hétérocycliques aromatiques absorbent dans ces régions : une bande vers 1300-1270 cm^{-1} [10] a été récemment attribuée à une oscillation du groupement —N—N=N— dans des cycles pentatomiques, et il fallait s'attendre, pour la liaison C=N, à une bande vers 1500 cm^{-1}. Nous voulons cependant faire remarquer que les valeurs des fréquences, reportées dans le tableau I pour ces quatre dernières bandes, sont seulement indicatives, car dans ces régions tombent aussi plusieurs bandes dues aux oscillations des substituants dans les positions 1 et 5, et il est presque impossible d'attribuer avec certitude, à l'une ou à l'autre oscillation, des bandes dont les fréquences diffèrent seulement de quelques nombres d'onde.

Malheureusement, nous ne disposons actuellement que de tétrazoles à structure assez compliquée; étant donné qu'il n'est pas facile de reconnaître le noyau tétrazolique par des moyens chimiques, il serait souhaitable d'étendre l'étude spectroscopique à d'autres composés possédant des substituants plus simples.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) E. LIEBER, D. R. LEVERING et L. J. PATTERSON, *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 1954.
(2) W. OTTING, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 2887.
(3) D. B. MURPHY et J. P. PICARD. *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 1807.
(4) W. G. FINNEGAN, R. A. HENRY et A. L. OLSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4420.
(5) T. BACCHETTI et A. ALEMAGNA, *Rend. ist. lombardo sc.*, Pt. I, Classe sc. mat. nat., 94 A, 1960, p. 351.
(6) J. LECOMTE, *Spectroscopie dans l'infrarouge*, Handbuch der Physik, Band XXVI, Springer-Verlag, 1958.
(7) L. J. BELLAMY, *The infrared spectra of complex molecules*, Methuen, London, 1954.
(8) R. RANDLE et D. H. WHIFFEN; *Molecular Spectroscopy*, Sell, Institute of petroleum, London, p. 111.
(9) J. H. S. GREEN, *Spectrochimica Acta*, 18, 1961, p. 39.
(10) E. LIEBER, C. N. R. RAO, C. N. PILLAI, J. RAMACHANDRAN et R. D. HITES, *Can. J. Chem.*, 36, 1958, p. 801.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre Raman de* $SnBr_4$, $SnCl_4$ *et* $TiCl_4$ *à l'état cristallin.* Note (*) de Mlle **Bronislava Moszynska**, transmise par M. Auguste Rousset.

D'après les données bibliographiques, les halogénures $SnBr_4$, $SnCl_4$ et $TiCl_4$ ont la symétrie T_d; leur spectre Raman doit donc contenir quatre raies [1]. L'étude détaillée du spectre de ces composés à l'état liquide a cependant montré que la raie ν_3, correspondant à la vibration de valence triplement dégénérée (F_2) est asymétrique, dégradée vers le rouge [2]. Dans le cas de $TiCl_4$, on a même observé le dédoublement de cette raie [[3], [4]].

Nous avons étudié le spectre Raman de ces trois composés à l'état cristallin. Les cristaux de $SnBr_4$ sont orthorhombiques, la structure des deux autres est inconnue. Ces trois corps étant très hygroscopiques, on a dû remplir les cuves avec le liquide sous vide et examiner le produit polycristallin obtenu par refroidissement du liquide. $SnBr_4$, dont la température de fusion est de 31°, a été examiné à la température ambiante. Les cuves de $SnCl_4$ et de $TiCl_4$ ont été enfermées dans un bloc de métal dans lequel circulait de l'air refroidi jusqu'à —60° dans l'azote liquide. Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe Huet B III, dont la dispersion était 9 Å/mm vers 4 358 Å. Un filtre de chlorure de praséodyme supprimait le fond continu. Les nombres suivants donnent les fréquences obtenues pour $SnCl_4$ cristallisé, liquide et en solution à 1/5 mole dans l'hexane.

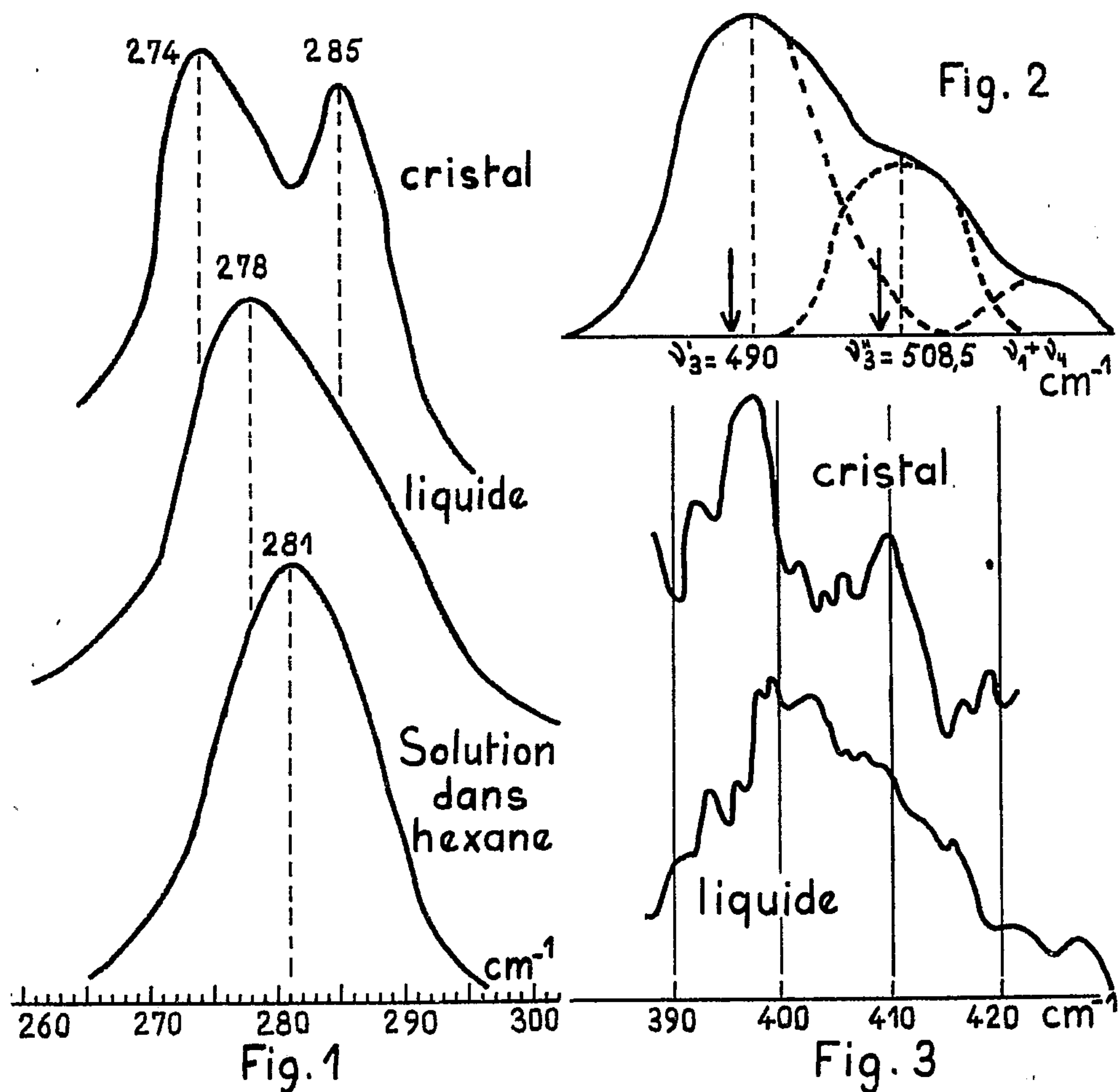
Vibration.	Solution dans l'hexane.	Liquide.	Cristallin.
$\nu_1(A)$	221,5	221	220
$\nu_2(E)$	65	67	70,5
$\nu_3(F_2)$	281	278 max	274 / 285 (*)
$\nu_4(F_2)$	86,5	87,5	86

(*) Centre de gravité : 279,5.

On peut observer deux effets. L'un est la diminution des fréquences des raies de valence, accompagnée de l'augmentation de la fréquence de la raie de déformation; il provient sans doute d'un changement du champ moléculaire en passant de la solution, par le liquide, jusqu'au cristal. L'autre est le dédoublement de la raie correspondant à la vibration de valence triplement dégénérée.

La figure 1 représente les profils (en échelles d'intensité) de la raie ν_3 de $SnBr_4$, dans l'hexane, à l'état liquide et cristallin. La raie de la molécule libre (en solution dans le solvant inerte) est parfaitement symétrique; elle est déjà asymétrique dans le liquide, et se dédouble nettement dans le cristal. Le centre de gravité des deux raies, provenant du dédoublement, est déplacé vers les basses fréquences.

Les mêmes effets ont été observés pour $TiCl_4$ et $SnCl_4$. Dans le spectre de la solution de $TiCl_4$ dans CCl_4, $\nu_3 = 495\ cm^{-1}$ ([5]). Dans le spectre du liquide, on peut effectuer la séparation graphique de deux bandes, dont la sommation donne une large bande asymétrique (*fig.* 2); ces deux bandes se transforment dans le cristal en deux raies bien séparées, situées vers 486 et 506 cm^{-1} (marquées par des flèches sur la figure 2), donc déplacées vers les basses fréquences.



Dans le spectre de $SnCl_4$, la bande ν_3 asymétrique pour le liquide, se dédouble dans le cristal; la séparation des raies est de 12 cm^{-1}. La figure 3 représente les tracés microphotométriques de ces raies.

Le dédoublement de la raie ν_3 provient sans doute de l'abaissement de la symétrie de la molécule. Les molécules isolées sont tétraédriques, leur moment dipolaire est nul; mais à l'état condensé, il faut admettre l'existence d'une interaction entre l'atome central d'une molécule et l'halogène de la molécule voisine. En effet, les nombres suivants donnent la séparation des raies ν'_3 et ν''_3 en fonction de la différence d'électronégativité entre

l'atome d'halogène et l'atome central. On a ajouté les nombres pour CBr_4, qui seront données dans une publication ultérieure et celles obtenues par Mizushima pour CCl_4 [6].

On voit que la valeur de la valeur de la déformation de la molécule augmente avec la polarité de la liaison X—Hal.

Composé.	Différence d'électronégativité.	Fréquences.	Dédoublement (%).
CCl_4	C—Cl 0,5	779 / 791	1,5
CBr_4	C—Br 0,3	661 / 671	1,5
$TiCl_4$	Ti—Cl 1,4	486 / 506	4,0
$SnCl_4$	Sn—Cl 1,3	398 / 410	3,2
$SnBr_4$	Sn—Br 1,1	274 / 285	3,9

Les molécules sont soumises à une déformation qui produit l'abaissement de leur symétrie de T_d à C_{3v} et la cessation de la dégénérescence de la vibration F_2. La déformation étant très petite, elle ne se manifeste que pour la raie de vibration de valence ν_3. Dans le liquide, où les raies sont larges, on n'observe que l'asymétrie, tandis que dans le spectre du cristal, cette vibration donne deux raies séparées : l'une correspondant à la vibration A, l'autre à la vibration E.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra*, New-York, 1946.
(2) M. L. WELSH, M. F. CRAWFORD et G. D. SCOTT, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 97.
(3) M.-L. DELWAULLE et F. FRANCOIS, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 137.
(4) B. MOSZYNSKA, *Acad. Polon. Sc.*, 7, 1959, p. 455.
(5) M. F. A. DOVE, J. A. CREIGHTON et L. A. WOODWARD, *Spect. Acta.*, 18, 1962, p. 267.
(6) MIZUSHIMA, Y. MORINO et I. WATANABA, *Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, 39, 1942, p. 348.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Mesure du temps de recombinaison des porteurs minoritaires d'un semi-conducteur en vue des applications aux mesures neutroniques liées à l'effet Wigner.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Lanore** et **Roland Schuttler**, présentée par M. Francis Perrin.

Si l'on veut prévoir la détérioration des solides par un réacteur, il est important de mesurer le flux neutronique avec un détecteur dont la réponse, en fonction de l'énergie, correspond à la création de défauts dans un solide. Les auteurs présentent une méthode qui permet de mesurer le « temps de recombinaison » dans le silicium pendant l'irradiation.

Principe. — Si l'on veut prévoir la détérioration des solides par un réacteur, il est important de mesurer le flux neutronique avec un détecteur dont la réponse, en fonction de l'énergie, correspond à la création de défauts dans un solide.

L'un des auteurs a montré [(1), (2)], l'intérêt d'utiliser la mesure du « temps de recombinaison » dans le silicium.

Nous avons utilisé une méthode qui permet de faire la mesure pendant l'irradiation.

Méthode de mesure. — Il est délicat d'utiliser des méthodes classiques telles que : l'effet photomagnétoélectrique, la photoconductivité, pendant l'irradiation.

Nous avons décidé d'utiliser la mesure de la charge stockée dans une jonction polarisée en sens direct.

Soient : τ le temps de recombinaison; I_d le courant direct.

La charge stationnaire vaut $Q_0 = I_d \tau$.

Si la diode est alors brusquement polarisée en inverse, le temps de recouvrement dû à Q_0 est (3)

$$T_r = \tau \operatorname{Log}\left(\frac{I_d + I_i}{I_i}\right),$$

I_i étant le courant inverse qui circule pendant le « pompage » de Q_0.

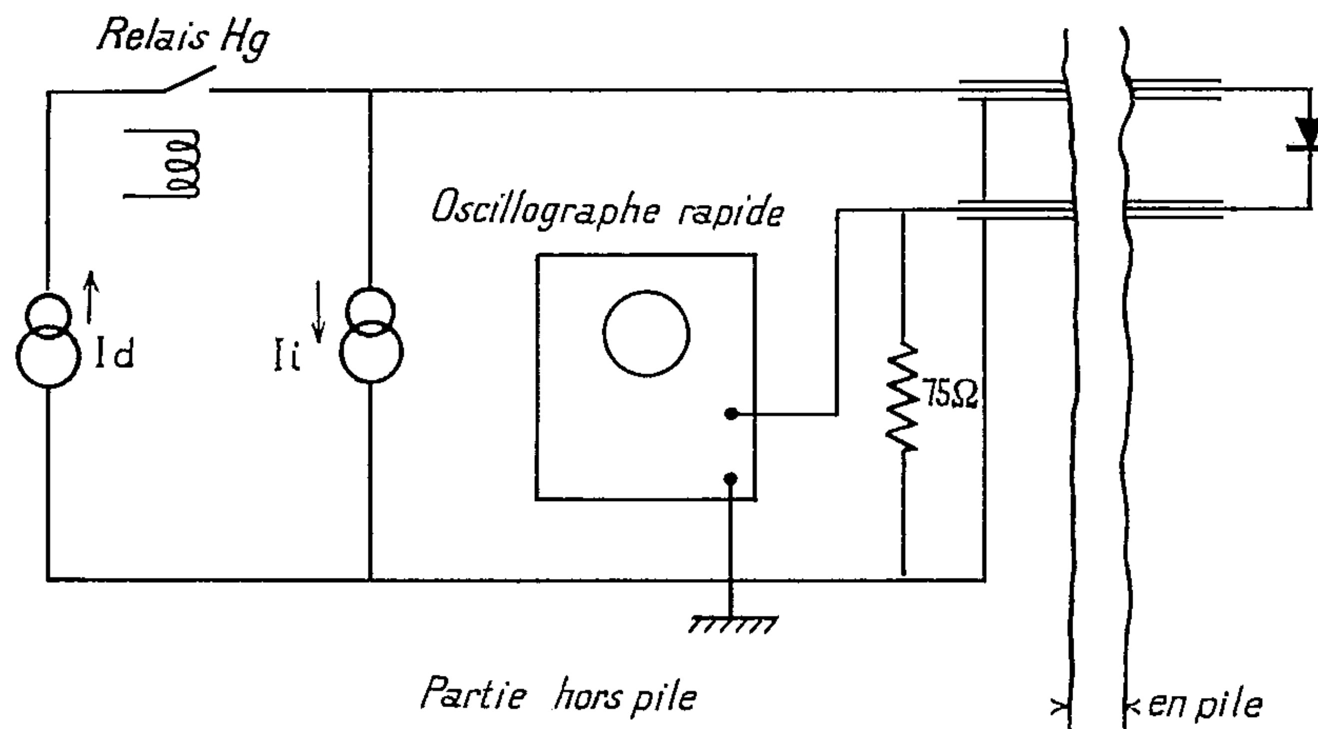


Fig. 1. — Schéma du circuit de mesure.

Le schéma du circuit électrique est donné par la figure 1, on remarque que les signaux sont transmis à basse impédance.

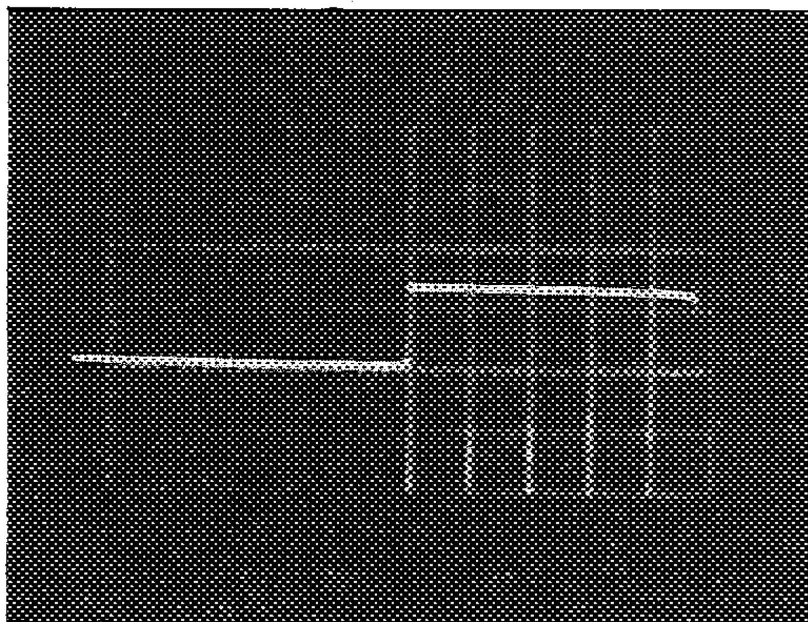


Fig. 2. — Un des oscillogrammes obtenus.
Le temps est en abscisse (1 carreau = 2 μs), le courant est en ordonnée.

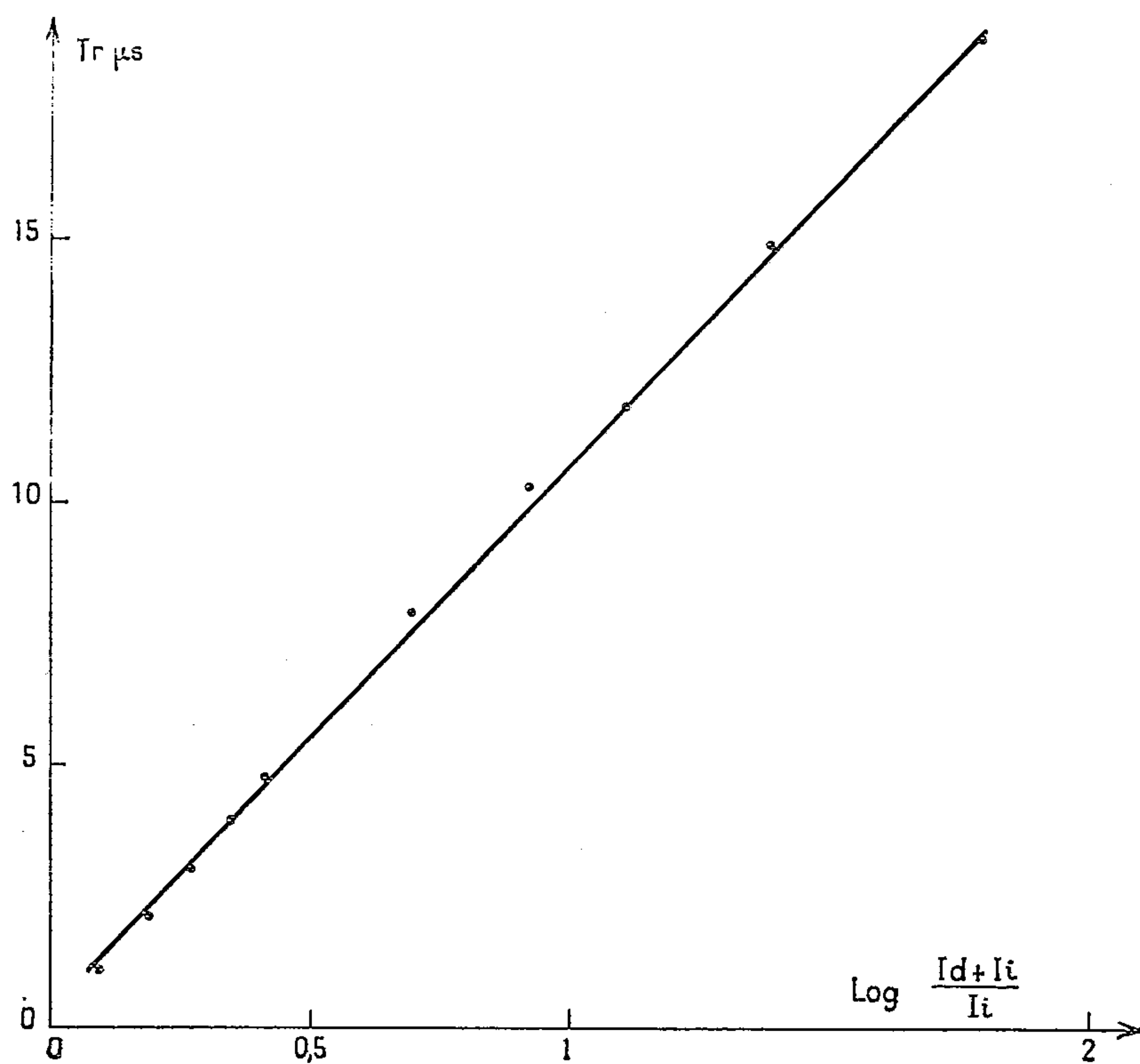


Fig. 3. — Temps de recouvrement en fonction de Log $(I_d + I_i)/I_i$.
Diode P 506 Silec.

I_d est produit par une alimentation à courant constant à réponse lente;
I_i est produit par une alimentation à courant constant à réponse rapide (50 ns).

La figure 2 est la photographie d'un oscillogramme.

Nous utilisons soit des jonctions commerciales de type P. I. N. (P 506 de Silec) soit des barrières de surface où la qualité du silicium n'est pas perturbée par une diffusion.

On a représenté sur la figure 3 les variations de T_r quand I_d et I_i varient.

Nous avons essayé cette mesure en pile, les résultats sont portés sur la figure 4, on remarquera la variation linéaire de $1/\tau$ avec le flux intégré Φ phénomène bien connu par ailleurs.

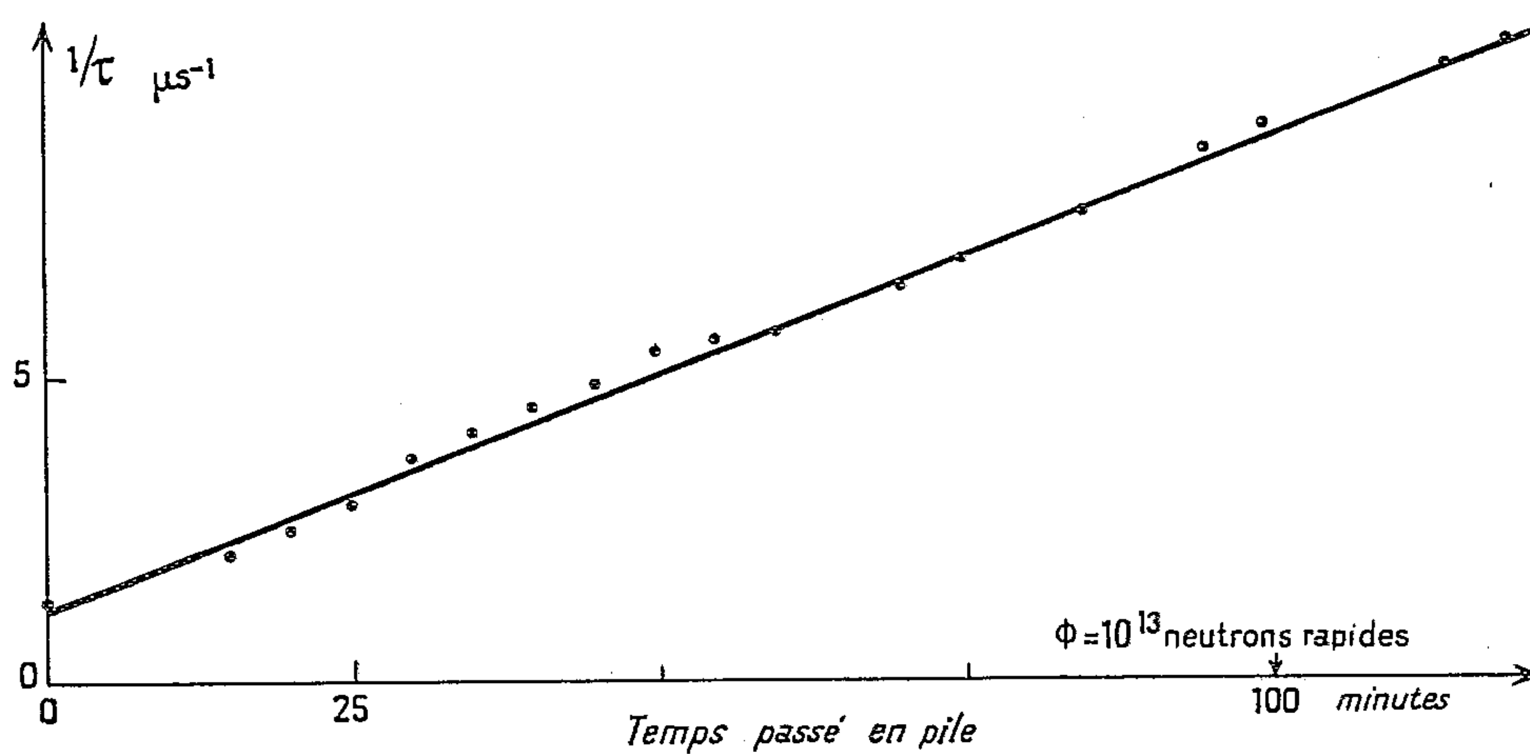


Fig. 4. — Courbe $1/\tau$ en fonction du flux intégré. Diode Silec P 506. Canal axial Zoé à 5 kW.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

(1) J. Bok et R. Schuttler, *Onde Électrique*, 41, 1961, p. 364.

(2) P. Dulieu, J. C. Lanore, O. Rahmouni et R. Schuttler, *Radiation Domage in Solids*, II, 261, A. I. E. A., Vienne, 1962.

(3) J. C. Moll, S. Krakauer et R. Shen, *Proc. I. R. E.*, 50, n° 1, 1962, p. 43-53.

(*Département des Études de Piles du C. E. A.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Analyse des pertes d'énergie d'un faisceau d'électrons de* 30 keV *dans le fluorure, le chlorure et le bromure de lithium.* Note (*) de MM. **Ferdinand Pradal** et **Claude Gout**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les pertes d'énergie d'un faisceau d'électrons de 30 keV dans des films de LiF, LiCl et LiBr sont analysées au moyen d'un spectrographe magnétique. Pour LiF, les résultats sont comparés à la courbe d'absorption dans l'ultraviolet. Les raies observées semblent dues à l'excitation d'électrons de la bande de valence, de la bande $2s$ de l'ion F^- et de la bande $1s$ de l'ion Li^+. Dans certains cas, on observe des pertes d'énergie inférieures à 10 eV qui semblent liées à la présence de centres colorés.

Le but de notre travail est de mesurer les pertes d'énergie d'un faisceau d'électrons dans le fluorure, le chlorure et le bromure de lithium et de préciser les interactions qui sont à l'origine de ces pertes en comparant les spectres électroniques aux courbes d'absorption dans l'ultraviolet (les deux distributions sont liées à la variation de la constante diélectrique complexe en fonction de la fréquence) [1]. Pour LiF, cette comparaison sera particulièrement complète, car la courbe d'absorption dans l'ultraviolet extrême (10-110 eV) a été récemment étudiée [2].

Méthode expérimentale. — Les pertes d'énergie d'un faisceau d'électrons de 30 keV sont analysées au moyen d'un spectrographe magnétique, dont la résolution est de l'ordre de 1/20 000. Le spectrographe et le montage sont décrits dans [3].

Analyse des résultats. — 1° *Fluorure de lithium.* — Le tableau donne les valeurs des pertes d'énergie observées et l'enregistrement microphotométrique de l'un des spectres obtenus est montré par la figure 1. Les échantillons (épaisseur de quelques centaines d'angströms) ont été préparés de trois manières différentes :

— clivage d'un monocristal;

— évaporation à l'air d'une solution de LiF en poudre et d'eau distillée;

— évaporation thermique sous vide et condensation sur support de collodion.

Dans les trois cas, les résultats concordent, à l'exception de la raie située à 9 eV. Cette raie, nettement observable avec les deux premiers types d'échantillons, n'apparaît pas avec le troisième type. Nous pensons que la perte de 9 eV est due à une absorption d'énergie par les centres colorés du type U. Ces centres sont créés à partir de lacunes d'ions halogènes lors de la formation d'hydrure : un proton occupe la lacune; deux électrons sont piégés et occupent des niveaux d'énergie dans la bande interdite [4]. La valeur de 9 eV est en bon accord avec la loi d'Ivey donnant le maximum de la bande d'absorption U : $\lambda_{max} = 615\, a^{1,10}$ (*a*, paramètre du réseau; λ et *a* en angströms), bien que cette loi soit établie pour les

basses températures. Pour les échantillons obtenus par évaporation thermique sous vide, la formation d'hydrure est certainement moins importante, ce qui explique l'absence de raie à 9 eV.



Fig. 1.

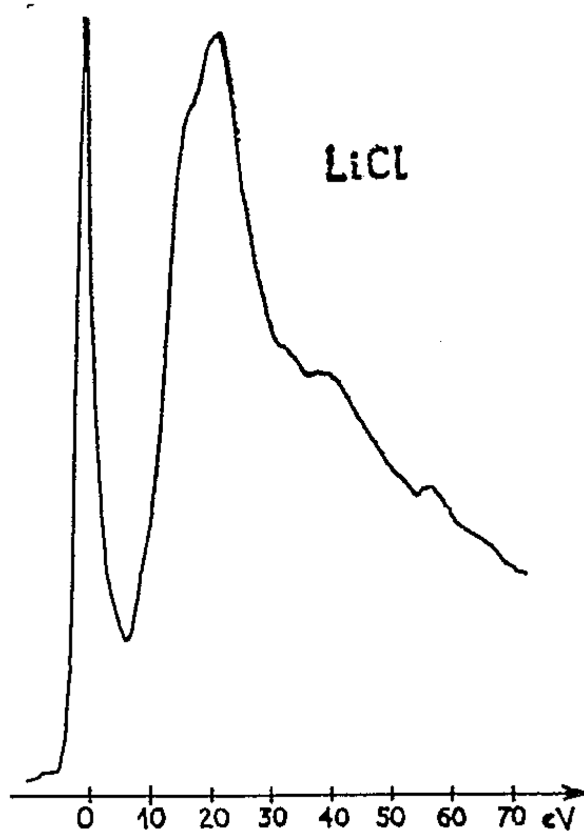


Fig. 2.

Les autres raies correspondent à des transitions électroniques et il est intéressant de noter le bon accord de nos résultats avec ceux de Best obtenus par réflexion avec des électrons de faible énergie (800 eV) ([5]).

La raie intense à 25 eV pourrait être due à la transition des électrons 2s de l'ion F^- vers la bande de conduction. En effet, la séparation entre les bandes 2s et 2p de F^- est d'environ 12,6 eV (2) et la largeur de la bande interdite est voisine de 14 eV (6). En outre, cette raie correspond assez bien à un maximum d'absorption *optique* à 24,3 eV. Notons qu'il serait surprenant d'obtenir une raie « collective » aussi intense et aussi près de la valeur calculée en considérant huit électrons libres par paire d'ions. Les conditions favorables à l'excitation d'un plasmon se situeraient plutôt pour $\hbar\omega_p = 13{,}2$ eV, d'après l'étude des constantes optiques (7).

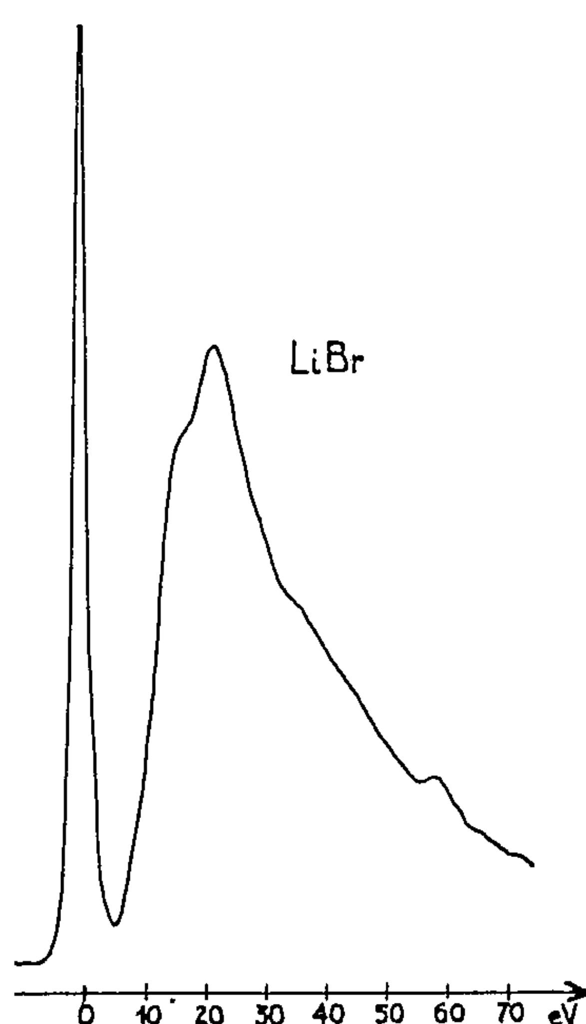


Fig. 3.

La raie à 17,5 eV, qui correspond aussi à un maximum dans la courbe d'absorption optique, paraît liée à la transition d'électrons de la bande 2p de l'ion F^- vers la bande de conduction (bande interdite $\sim$ 14 eV, affinité électronique $\sim$ 4,13 eV). Cette raie semble se dédoubler sur certaines photographies.

Pour les maximums suivants à 33,5 et 42 eV, l'interprétation est plus difficile, car la courbe d'absorption optique présente un palier dans cette région. Il peut s'agir de transitions de faible probabilité, ou de processus doubles tels que : excitation d'électrons 2s de l'ion F^-, suivie d'ionisation de centres U $(25 + 9 = 34$ eV), ou suivie d'excitation d'électrons de valence $(25 + 17{,}5 = 42{,}5$ eV).

Quant aux deux autres raies à 59 et 62,5 eV, elles proviennent certainement de la transition d'électrons 1s du lithium vers la bande de conduction. Cela est confirmé par la présence d'une raie à 58 eV dans les spectres des deux autres halogénures de lithium. En outre, Marton et Leder (8)

trouvent ces mêmes raies dans le spectre du lithium pur. La perte à 62,5 eV est trouvée aussi par Best et correspond à un maximum de la courbe d'absorption optique.

2° *Chlorure de lithium, bromure de lithium.* — Ne possédant pas de renseignement sur l'absorption optique au-delà de 11 eV pour ces deux halogénures, nous nous bornons à donner les résultats sur le tableau et les enregistrements microphotométriques des spectres sur les figures 2 et 3. Des raies très fines et de faible intensité dans l'intervalle 0-10 eV ne sont pas visibles sur ces enregistrements. Il est probable qu'elles proviennent de l'absorption d'énergie par des centres colorés.

CONCLUSION. — Les transitions électroniques semblent à l'origine des pertes d'énergie observées avec les trois halogénures de lithium. Les pertes inférieures à 10 eV seraient dues à la présence de centres colorés.

LiF (eV)...............	9	17,5	25	33,5	42	58	62,5
LiCl (eV)...............	10	16	21	33	40	57	-
LiBr (eV)...............	-	15,5	22	35	-	58,5	-

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) *Voir*, par exemple, P. NOZIERES et D. PINES, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 1254.
(2) A. MILGRAM et M. PARKER-GIVENS, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 1506.
(3) F. PRADAL, *Thèse*, Toulouse, 1959.
(4) B. S. GOURARY et F. J. ADRIAN, *Solid State Physics*, 10, 1960.
(5) P. E. BEST, *Proc. Phys. Soc.*, 79, 1962, p. 133.
(6) J. H. O. VARLEY, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1962, p. 985.
(7) R. KATO, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 1476.
(8) L. MARTON et L. B. LEDER, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 203.

(*Faculté des Sciences de Toulouse, Physique du Solide.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur la cristallogenèse et les propriétés optiques de* $AlLaO_3$. Note (*) de MM. **Francis Forrat**, **Richard Jansen** et **Pierre Trévoux**, transmise par M. Louis Néel.

On peut, à partir de Al La O_3 engendrer une classe de cristaux fluorescents intéressants. Nous en donnons les raisons, nous décrivons sa cristallogenèse et sur trois exemples, ses propriétés optiques caractéristiques.

La pérovskite $AlLaO_3$ (abréviation : PAL) a une structure cristalline décrite dans le groupe D^5_{3d} R $\bar{3}m$. Les ions Al^{3+} sont en 1*a* (000) et 1*b* (1/2, 1/2, 1/2), La^{3+} en $2c^{=}$ (*xxx*) et O^{2-} en $6h^{=}$ (*xxz*, *xzx*, *zxx*); la maille est rhomboédrique pseudo-cubique [(1), (2)].

On peut, à partir de ce produit, élaborer une classe de cristaux intéressants, fluorescents dans le visible et l'infrarouge. En effet, de tous les composés minéraux ioniques, il est le seul oxyde qui présente l'avantage d'être à la fois très stable et de comporter deux réseaux de cations diamagnétiques se prêtant à des substitutions isoélectroniques sélectives, indépendantes ou simultanées d'ions de configurations d^n et f^n. De plus, son motif cristallin ne présente pas de lacunes ordonnées et l'unicité du champ cristallin est réalisée sur chacun des deux sites de cations.

Mais dans la pratique, les méthodes de cristallisation connues [(3), (4)] ne conduisent pas aux cristaux transparents dans le visible qu'on attend. Nous les avons perfectionnées (5) afin d'obtenir des monocristaux purs à 50.10^{-6} ou dopés, orientés et homogènes dans un volume de plusieurs centimètres cubes (*fig.* 1).

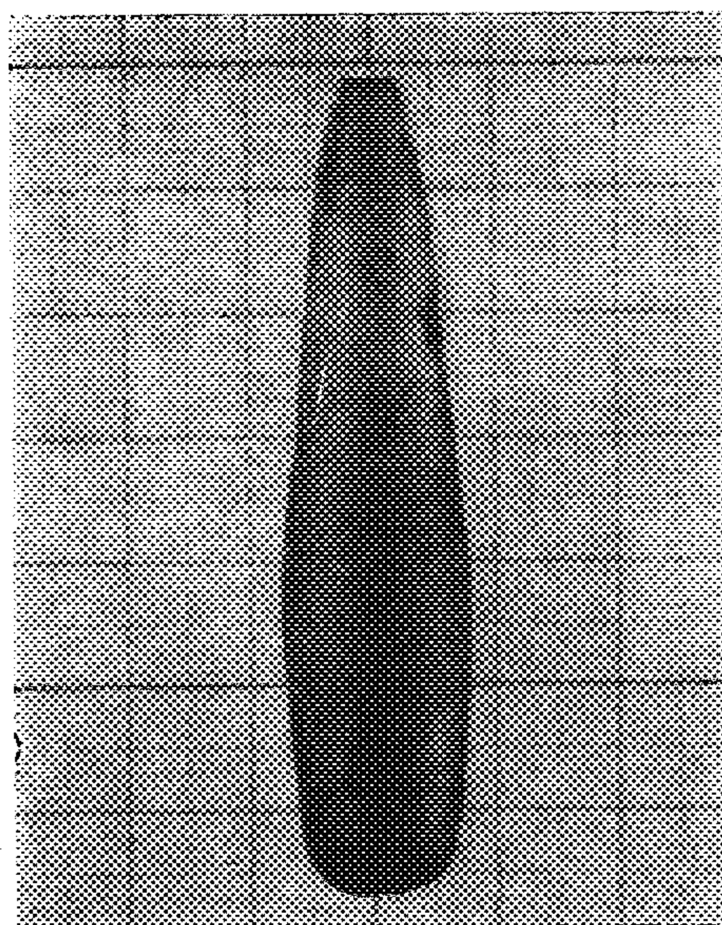


Fig. 1. — PAL monocristal orientation (0001).

De tels cristaux ont encore deux défauts. Ils sont d'une part colorés en rouge, et, d'autre part, maclés. Nous avons attribué leur coloration à des centres V dus à des lacunes d'ions La^{3+} distribuées au hasard en concen-

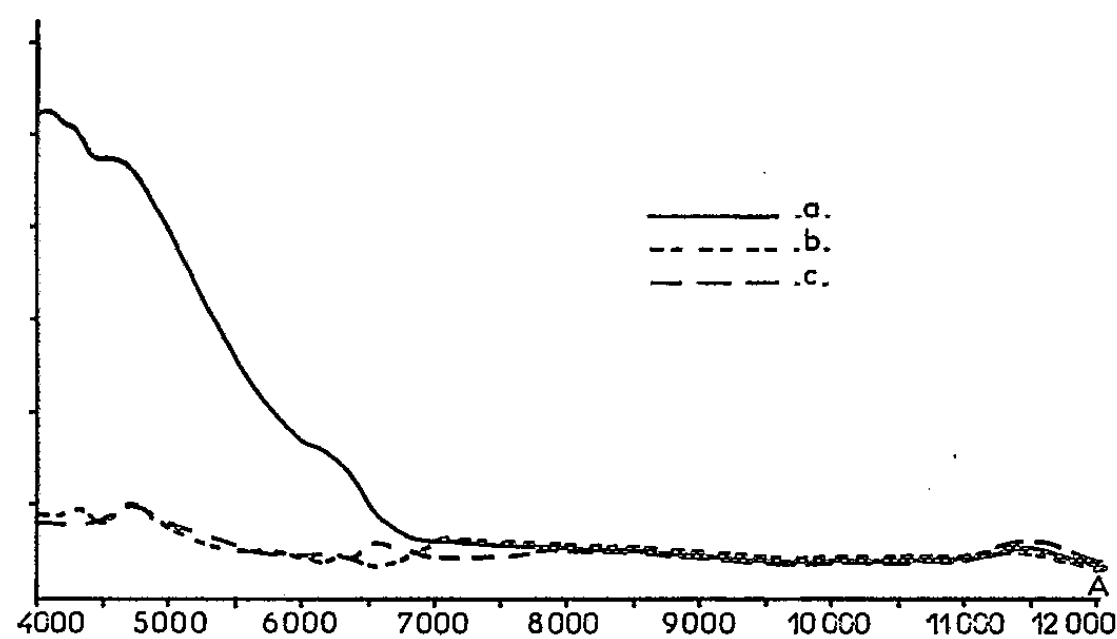


Fig. 2. — Spectre d'absorption d'un monocristal de PAL pur : *a*, présentant des centres colorés V; *b*, traité par diffusion d'hydrogène; *c*, traité par diffusion de CO.

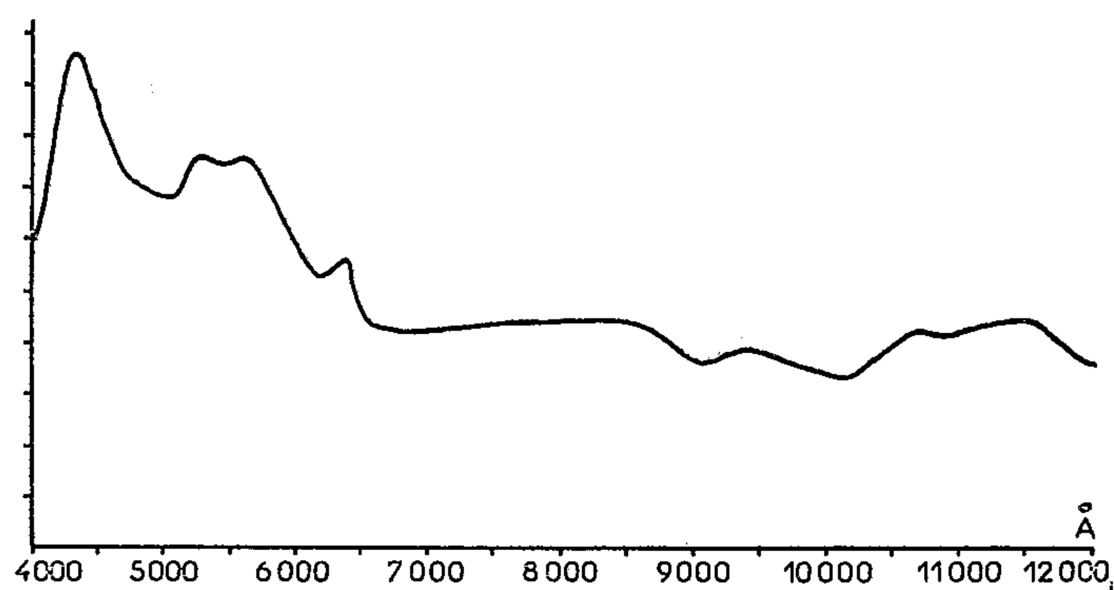


Fig. 3. — Spectre d'absorption d'un monocristal de PAL 0,5 % Cr.

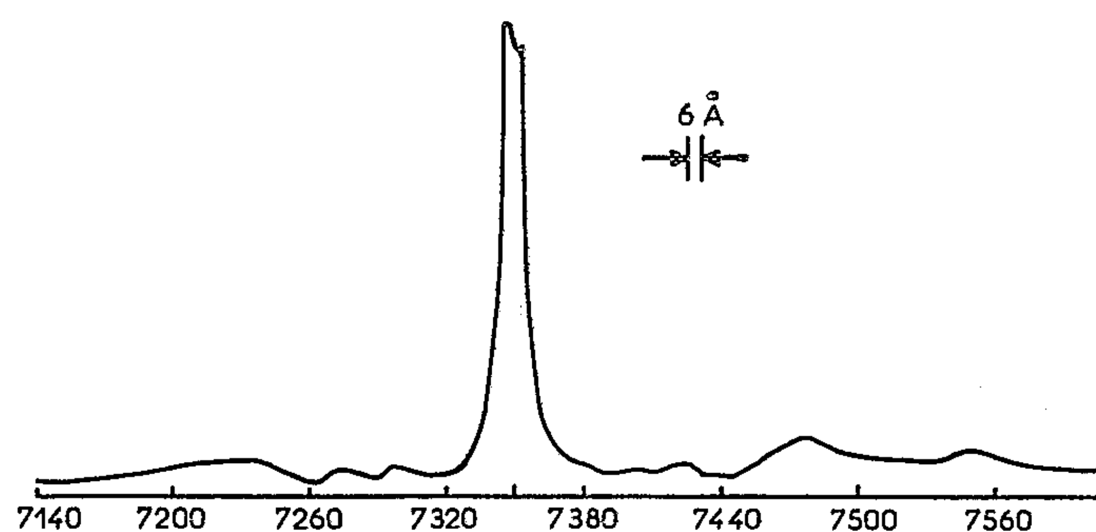


Fig. 4. — Spectre de fluorescence d'un monocristal de PAL/0,5 % Cr.

trations de l'ordre de 10^{-3}. On les élimine en fixant sur les sites lacunaires des ions positifs mono-, bi- ou trivalents de stabilité chimique et d'encombrement stérique adéquats; le cristal est alors transparent. Citons en exemple la fixation de trois protons dans chaque lacune par

diffusion d'hydrogène à 1000°C. Le même résultat est obtenu par diffusion de CO à 1100°C, mais le processus, probablement l'absorption d'ions CO^{2+} n'a pas été clairement élucidé.

L'apparition de ces lacunes résulte de l'extrême stabilité du réseau CFC d'oxygène dans le motif pérovskite. On peut artificiellement les obtenir à des concentrations de 10^{-2}. Elles ont comme conséquence immédiate

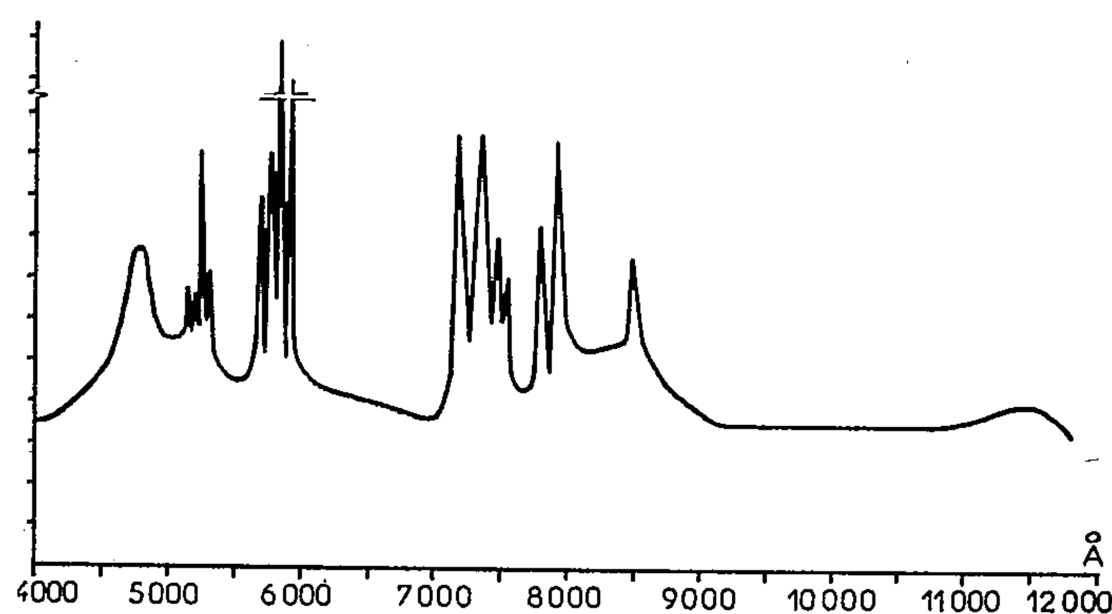


Fig. 5. — Spectre d'absorption d'un monocristal de PAL/1 % Nd.

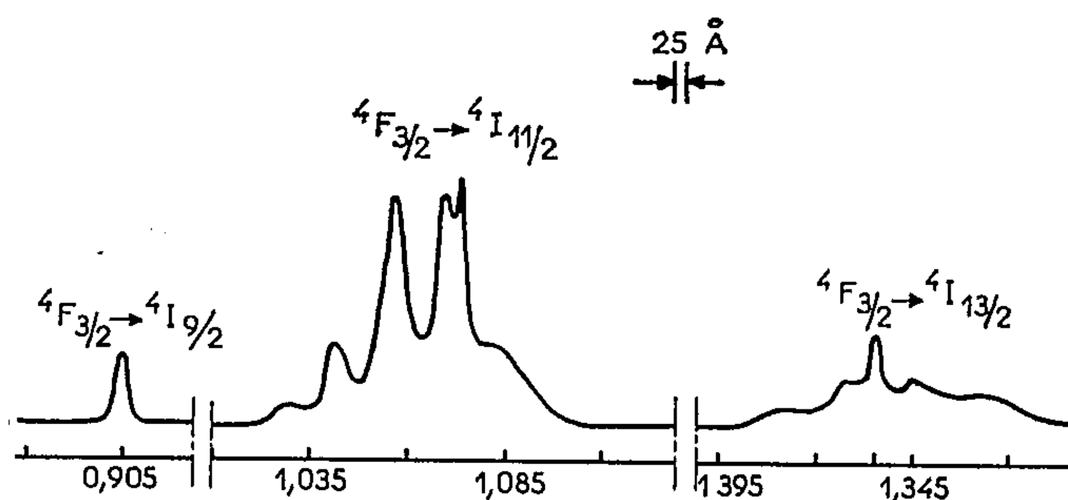


Fig. 6. — Spectre de fluorescence d'un monocristal de PAL/1 % Nd.

d'accroître par échange, selon le schéma : Lacune $3^+ + 3M^{3+} \rightarrow {}_3M^{4+}$, le degré d'ionisation des ions de transition polyvalents substitués (Mn, Fe, Ni, Co). Cette exaltation de valence déjà observée dans les pérovskites ferromagnétiques de manganèse, lanthane, reçoit ici une interprétation très nette.

Les macles apparaissent en lumière polarisée. Elles résultent de désorientations locales de l'axe optique et non pas de sa distribution aléatoire suivant les axes (111) du cube. De ce fait, elles sont insensibles à des traitements thermiques à moyenne température (1000-1200°C) et ne disparaissent que par recristallisation à 1850°C.

En résumé, nous avons à notre disposition un cristal transparent réalisable en grand volume dans lequel on peut substituer d'une manière sélective :

a. Sur les sites de La^{+3} : 1° des ions terre rare en toute proportion; 2° des centres colorés jusqu'à des concentrations de 1 %.

b. Sur les sites de Al^{+3} : des ions de transition trivalents en toute proportion.

Afin de rendre compte de la qualité et des propriétés optiques de tels cristaux, nous donnons à titre d'exemples :

1° Les spectres d'absorption à la température ambiante entre 0,4 et 1,2 μ des monocristaux de PAL purs avec centres colorés sur les sites La^{3+} (*fig.* 2 *a*); traités par diffusion d'hydrogène (*fig.* 2 *b*); traités par diffusion de CO (*fig.* 2 *c*). L'atténuation de tels cristaux à 0,7 μ est de 0,3 dB/mm. La première bande d'absorption dans l'infrarouge commence à 7 μ.

2° Les spectres d'absorption et de fluorescence dans le proche infrarouge d'un cristal de PAL/0,5 % Cr (*fig.* 3 et 4); la fluorescence à 7 350 Å est due à une transition dont la durée de vie est de l'ordre de 25 ms.

3° Les spectres d'absorption et de fluorescence d'un cristal de PAL/1 % Nd (*fig.* 5 et 6). La durée de vie de la transition à 1,058 μ est de 500 μs.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) S. Geller, *Acta Crystallographie*, 9, 1959, p. 1019.
(2) H. Gränicher et K. A. Müller, *Nuovo Cimento*, *b*, série X, p. 1216.
(3) B. T. Matthias, U. S. Patent n° 2.691.738.
(4) *O.N.R.L.*, Technical Report n° 1, 1er juillet 1953.
(5) Compagnie Générale d'Électricité, Brevet n° P. V. 906.663 (août 1962).

(*Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Électricité, Marcoussis, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Fréquences des oscillations acoustiques et optiques se propageant suivant un axe de symétrie ternaire dans les cristaux de silicium à* 293°K. Note (*) de Mlle **Janine Corbeau**, présentée par M. Jean Laval.

Par la photométrie des rayons X diffusés, j'ai déterminé les fréquences des oscillations thermiques longitudinales et transversales pilotées par un vecteur d'onde se propageant dans un monocristal suivant un axe de symétrie ternaire.

De l'intensité des rayons X diffusés j'ai déduit, selon la méthode de Laval [1] le pouvoir diffusant du cristal : il est la somme de plusieurs termes :

— des pouvoirs diffusants P_1, P_2, etc. d'ordres 1, 2, etc. qui ressortissent à l'agitation thermique; pour le silicium, à la température ordinaire, les pouvoirs diffusants d'ordres supérieurs à 1 sont négligeables pour les vecteurs de diffusion utilisés;

— du pouvoir diffusant P_c dû à l'effet Compton.

J'ai mesuré l'effet Compton dans le silicium [2]; je peux ainsi déduire de mes mesures le pouvoir diffusant P_1; il comprend une part due aux oscillations lentes (dites acoustiques) et une part due aux oscillations rapides (dites optiques). Les oscillations se propageant suivant un axe ternaire sont exactement longitudinales et transversales et les deux oscillations transversales sont dégénérées.

D'autre part, j'ai évalué les fréquences de ces oscillations à partir des données expérimentales suivantes :

— les trois coefficients d'élasticité [3];

— la fréquence principale des oscillations rapides se propageant suivant un axe de symétrie quaternaire; en mesurant la diffusion relative au nœud (600) du réseau polaire, j'ai trouvé pour cette fréquence $15{,}7.10^{12}\,s^{-1}$, résultat en accord avec celui obtenu par Broekhouse [4].

A partir de ces calculs, j'ai déterminé la part du pouvoir diffusant qui revient à chacune des six oscillations pilotées par le même vecteur d'onde.

Pour étudier les ondes longitudinales, je déplace le pôle de diffusion entre les points de coordonnées 5/3, 5/3, 5/3 et 7/2, 7/2, 7/2 du réseau polaire. Dans la zone de centre (222) la contribution des ondes acoustiques est faible et je peux ainsi déduire des mesures relatives à cette zone les fréquences des oscillations optiques. Au contraire, autour du nœud (333) du réseau polaire, la diffusion due aux oscillations acoustiques est dominante et l'on peut obtenir les fréquences des oscillations acoustiques.

Dans l'étude des ondes transversales, le pôle de diffusion se déplace sur l'axe ternaire entre les nœuds de coordonnées (333) et (442) du réseau polaire. Les mesures effectuées dans la zone de centre (333) permettent de déterminer les fréquences des ondes transversales acoustiques, alors

que les fréquences des ondes transversales optiques sont obtenues à partir des mesures relatives à la zone de centre (442).

Les résultats sont donnés dans les tableaux suivants :

Fréquences des ondes longitudinales.

Le vecteur de diffusion $\vec{X}$ est dirigé suivant l'axe de symétrie ternaire; ses coordonnées numériques sont (k, k, k).

$X.10^{-8}$ cm.	k.	P_{mes}.	P_c.	P_i.	$\nu_{LA}.10^{-12}$s.	$\nu_{LO}.10^{-12}$s.
0,532.........	1 + 2/3	0,502	0,384	0,118	–	13,6
0,558.........	1 + 3/4	0,506	0,395	0,111	–	14,8
0,585.........	1 + 5/6	0,515	0,404	0,111	–	15,4
0,611.........	1 + 11/12	0,526	0,414	0,112	–	15,7
0,638.........	2	10,596	0,424	10,172	–	–
0,665.........	2 + 1/12	0,572	0,434	0,138	–	14,5
0,691.........	2 + 1/6	0,589	0,444	0,145	–	14,3
0,718.........	2 + 1/4	0,600	0,452	0,148	–	14,3
0,744.........	2 + 1/3	0,628	0,464	0,164	–	13,4
0,771.........	2 + 5/12	0,663	0,474	0,189	–	–
0,797.........	2 + 1/2	0,707	0,484	0,223	9,9	–
0,824.........	2 + 7/12	0,762	0,495	0,267	9,3	–
0,851.........	2 + 2/3	0,823	0,505	0,318	8,1	–
0,877.........	2 + 3/4	0,977	0,513	0,464	6,3	–
0,904.........	2 + 5/6	1,322	0,524	0,798	4,4	–
1,010....	3 + 1/6	0,983	0,564	0,419	4,6	–
1,037.........	3 + 1/4	0,829	0,574	0,255	6,3	–
1,063.........	3 + 1/3	0,774	0,582	0,192	–	–
1,090.........	3 + 5/12	0,780	0,592	0,188	–	13,5
1,116.........	3 + 1/2	0,788	0,600	0,188	–	12,6

L'anisotropie du facteur de structure atomique du silicium explique l'accroissement du pouvoir diffusant au point (222); et je n'ai pu déduire des mesures en ce point la valeur de la fréquence des oscillations optiques.

Fréquences des ondes transversales.

Les coordonnées numériques du vecteur de diffusion $\vec{X}$ sont ($3 + k$, $3 + k$, $3 - k$).

$X.10^{-8}$ cm.	k.	P_{mes}.	P_c.	P_i.	$\nu_{TA}.10^{-12}$s.	$\nu_{TO}.10^{-12}$s.
0,976...........	1/6	1,486	0,551	0,935	2,6	–
0,986...........	1/4	1,151	0,556	0,595	3	–
0,997...........	1/3	0,982	0,560	0,422	3,2	–
1,009...........	5/12	0,894	0,564	0,330	3,3	–
1,021...........	1/2	0,835	0,568	0,267	3,4	14,5
1,033...........	7/12	0,785	0,572	0,213	–	15,6
1,047...........	2/3	0,757	0,578	0,179	–	16,4
1,061...........	3/4	0,749	0,582	0,167	–	15,9
1,075...........	5/6	0,736	0,588	0,148	–	15,6
1,089...........	11/12	0,729	0,592	0,137	–	15,7
1,105...........	1	0,718	0,597	0,121	–	16

En extrapolant la courbe des fréquences des ondes longitudinales optiques jusqu'à $|\vec{S}| = 0$, je trouve $\nu_{OL} = 15,1 . 10^{12}\ s^{-1}$. D'autre part,

la mesure relative aux oscillations optiques transversales de vecteur d'onde nul détermine une fréquence $\nu_{0T} = 16.10^{12}$ s^{-1}. Or, pour le silicium, cristal cubique biatomique, $\nu_{0L} = \nu_{0T}$ pour $|\vec{S}| = 0$. Mais les déterminations des fréquences optiques sont peu précises : en effet, elles sont très élevées, et la diffusion provoquée par les oscillations correspondantes est très faible (quatre à cinq fois plus faible que la diffusion par effet Compton); les pouvoirs diffusants globaux étant mesurés à 4 % près, la précision sur le pouvoir diffusant dû aux oscillations optiques atteint à peine 20 %. Cependant, la répétition des mesures permet d'améliorer la précision.

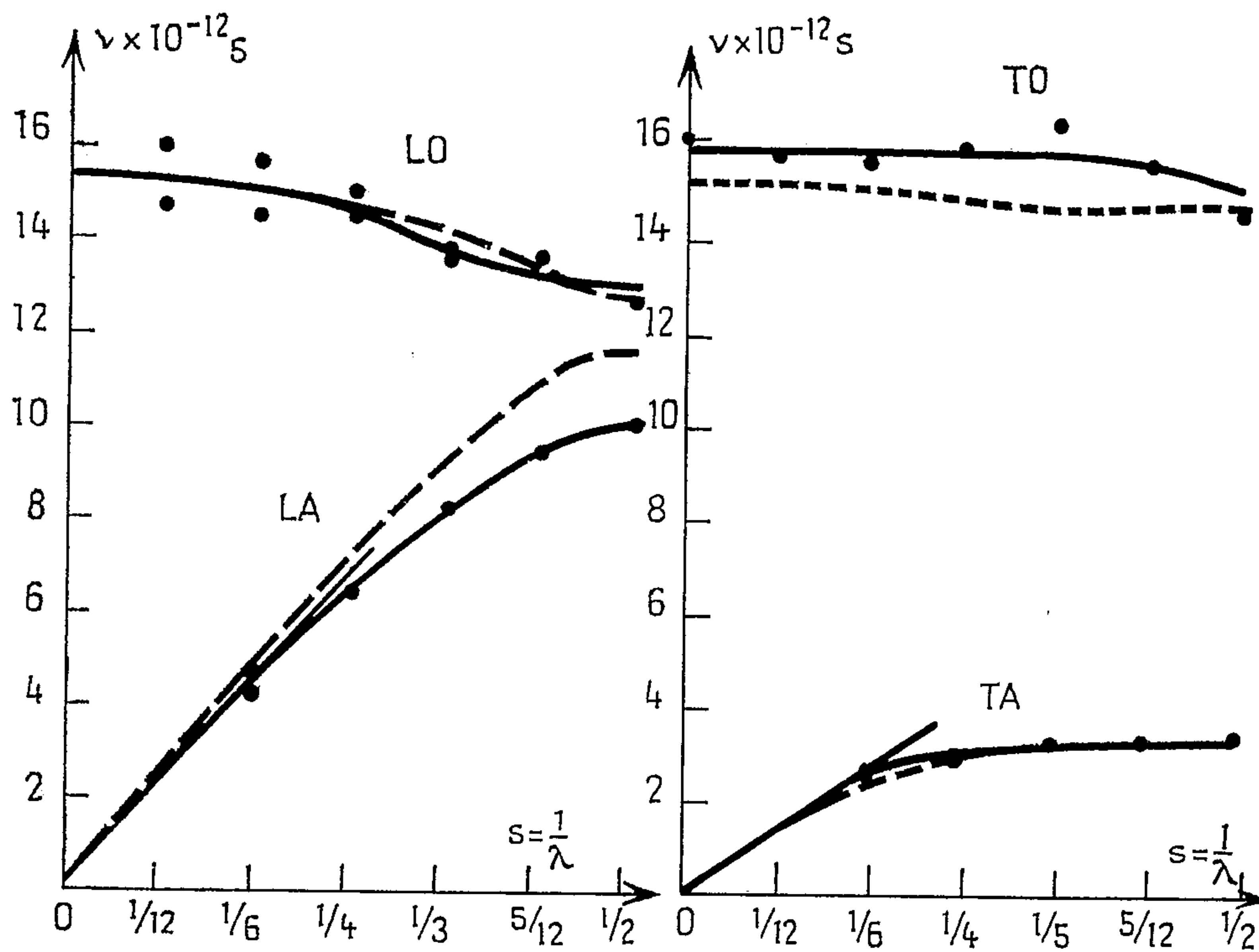


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Silicium : 293°K. Fréquences des oscillations longitudinales.
Fig. 2. — Silicium : 293°K. Fréquences des oscillations transversales.
Traits pointillés : théorie de Kucher.
Traits pleins : résultats expérimentaux.

La mesure des fréquences des oscillations acoustiques longitudinales et transversales permet de déterminer la vitesse de propagation du son dans le silicium suivant l'axe ternaire; je trouve pour la vitesse des ondes longitudinales :

$$V_L = 8,6.10^5 \text{ cm/s}$$

et pour celle des ondes transversales :

$$V_T = 4,9.10^5 \text{ cm/s},$$

alors que ces vitesses, calculées à partir des constantes élastiques mesurées par Mc Skimin, sont :

$$V_L = 9,4.10^5 \text{ cm/s}, \qquad V_T = 5,0.10^5 \text{ cm/s}.$$

On voit que l'accord est assez bon.

T. J. Kucher a calculé le spectre des fréquences du silicium; sur la figure ci-dessus, j'ai porté les courbes de dispersion qu'il a obtenues et celles qui sont déduites de mes expériences. On voit que l'accord est bon pour les oscillations longitudinales optiques et transversales acoustiques; mais il existe des différences notables pour les longitudinales acoustiques en bout de zone.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) J. LAVAL, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 64, 1941, p. 1; *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 545 et 657.

(2) J. CORBEAU, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1553.

(3) H. J. MC SKIMIN, *J. Appl. Phys.*, 24, 1953, p. 988.

(4) B. N. BROCKHOUSE, *Phys. Rev. Lett.*, 2, 1959, p. 256.

(5) T. J. KUCHER, *Sov. Phys. Solid State*, 4, 1962, p. 729.

(Laboratoire attaché à la Chaire de Physique théorique du Collège de France.)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Nouvelle détermination du rapport de branchement (modes neutres/ensemble des modes) de la désintégration du méson* ω^0. Note (*) de MM. **Charles d'Andlau, André Astier, Claude Ghesquière, Bernard Grégory, David Rahm, Pierre Rivet, Frank Solmitz, Rafael Armenteros, Reinhard Budde, Lucien Montanet, Douglas R. O. Morrison, Sigward Nilsson, Arie Shapira** et **Jacques Vandermeulen**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

L'expérience d'annihilation d'antiprotons à l'arrêt poursuivie en mai 1961 auprès du Synchrotron à protons du C. E. R. N. au moyen de la chambre à bulles à hydrogène liquide de 81 cm de Saclay placée dans le faisceau séparé d'antiprotons construit par Amaldi et al. [1] a permis une première détermination du rapport de branchement (modes neutres/modes chargés) de la désintégration du méson ω^0 : $(21 \pm 7{,}5)\ \%$ [2]. Cette détermination avait été effectuée à partir des annihilations du type

$$\bar{p} + p \rightarrow K^+ + K^- \quad (+\text{ neutres})$$

et

$$\bar{p} + p \rightarrow K^+ + K^- + \Pi^+ + \Pi^- (+ \Pi^0).$$

L'étude avait été faite à partir d'un lot de 80 000 antiprotons.

Le but de la présente Note est de donner une meilleure détermination de ce rapport de branchement à partir du lot complet de 200 000 antiprotons dont l'analyse est aujourd'hui terminée.

L'étude des histogrammes I et II, représentant respectivement la masse effective $(\Pi^+ \Pi^- \Pi^0)$ dans les événements K^+, K^-, Π^+, Π^-, Π^0 et la masse manquante des événements K^+, K^- (neutres) fournit, après soustraction du fond, une estimation des nombres de ω^0 se désintégrant suivant le mode $\Pi^+ \Pi^- \Pi^0$ et les modes neutres.

Dans les bandes de masse $755\ \text{MeV/c}^2 < M < 815\ \text{MeV/c}^2$, les nombres totaux d'événements sont respectivement 277 et 62; le fond a été évalué sous le pic à 5,6 événements par intervalle de 10 MeV/c² dans le premier cas et 3,8 événements dans le second.

Une correction a été appliquée pour tenir compte d'un certain pourcentage d'événements peu mesurables, qu'il y a lieu d'ajouter à chaque histogramme.

Les nombres d'événements finalement pris en compte sont les suivants :

Nombre de $(\omega^0 \rightarrow \text{neutres}) = n_1 = 43$;

Nombre de $(\omega^0 \rightarrow \Pi^+ \Pi^- \Pi^0 + \omega^0 \rightarrow \text{neutres}) = n_2 = 299$.

D'où

$$R = \frac{\text{modes neutres}}{\text{ensemble des modes}} = \frac{43}{299} = 14{,}5\ \%$$

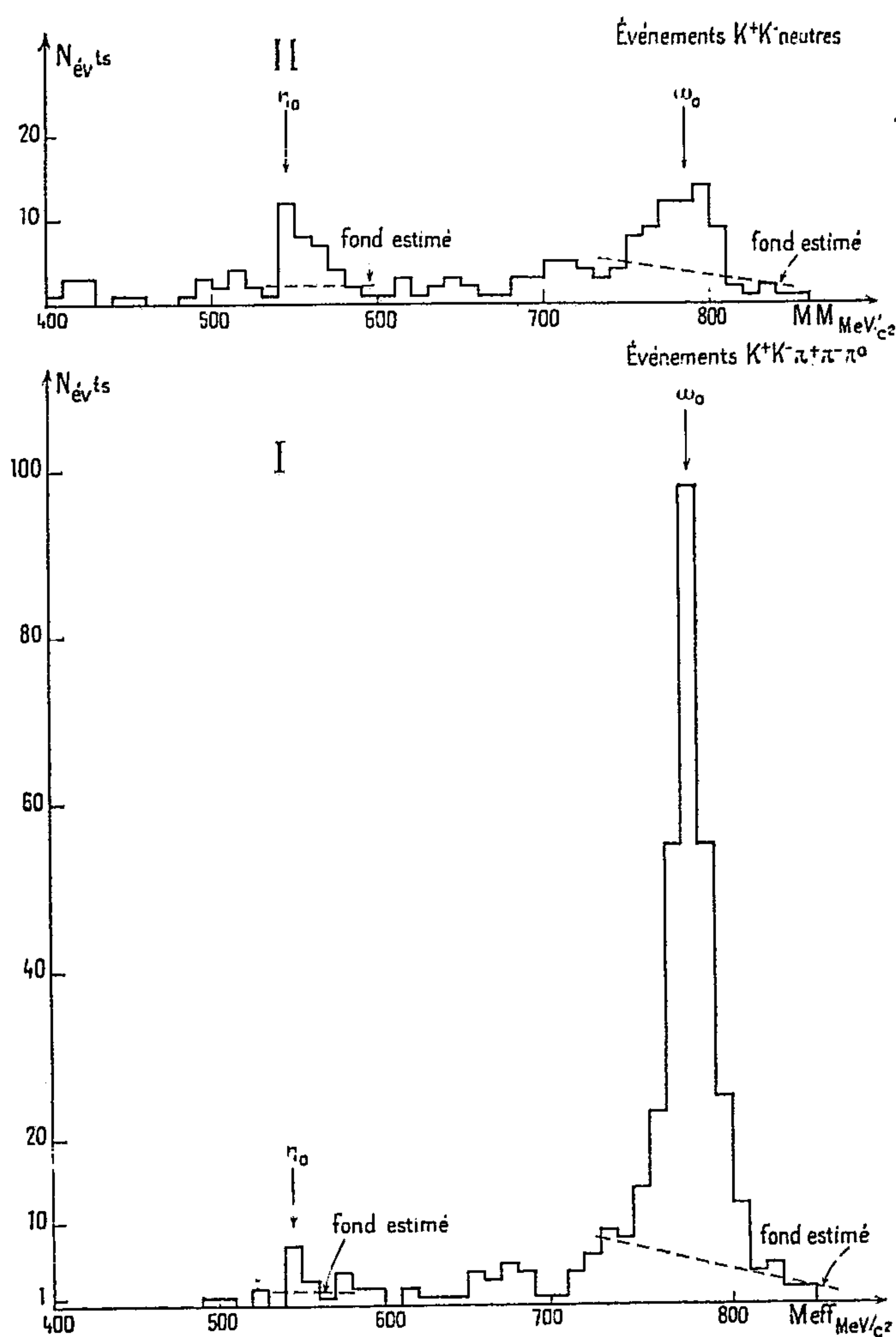
L'erreur sur le rapport de branchement a été évaluée en tenant compte d'une fluctuation sur la répartition des $n_1 + n_2$ événements suivant la

loi binomiale R, 1 — R, ainsi que des erreurs ε_1 et ε_2 dans l'évaluation des fonds sous les pics et des facteurs correctifs appliqués ultérieurement.

$$\Delta R = \left[\frac{R(1-R)}{n_1+n_2} + R^2\left(\frac{\varepsilon_1}{n_1} - \frac{\varepsilon_1}{n_1+n_2}\right)^2 + R^2\frac{\varepsilon_2^2}{(n_1+n_2)^2}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

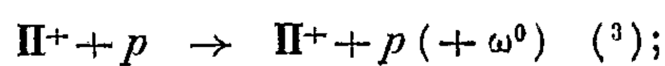
Le rapport de branchement est donc

$$R = \frac{\text{modes neutres}}{\text{ensemble des modes}} = (14,5 \pm 3,5)\ \%.$$



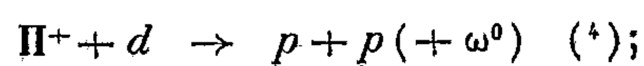
Rappelons que les déterminations les plus récentes du rapport de branchement sont :

R = (9 ± 4) % dans la réaction



$$\pi^+ + p \rightarrow \pi^+ + p\,(+\,\omega^0)\quad (^3);$$

R = (6,6 ± 5,5) % dans la réaction



$$\pi^+ + d \rightarrow p + p\,(+\,\omega^0)\quad (^4);$$

R = (20 ± 8) % dans la réaction

$$K^- + p \rightarrow \Lambda^0 (+ \omega^0) \quad (^5).$$

Tous ces résultats, bien que moins précis, sont compatibles avec notre dernier résultat à un écart.

Remarque. — Les histogrammes I et II (en particulier le II) présentent une accumulation faible autour de la masse 550 MeV/c^2, masse de la particule η^0.

Dans l'histogramme II l'estimation du fond permet d'affirmer la présence de η^0 à 4,2 écarts-type (21 ± 5 événements). Dans l'histogramme I, la présence d'événements au-dessus du fond ne peut être affirmée qu'à 1,9 écart-type (6,2 ± 3,2 événements).

De nombreuses expériences ([6]), ([3]), ([4]) ont établi avec une bonne certitude que le rapport de branchement

$$\frac{\eta^0 \rightarrow \text{neutres}}{\eta^0 \rightarrow \Pi^+ \Pi^- \Pi^0} \simeq 3.$$

Étant donné la faible abondance de $\eta^0 \rightarrow$ neutres dans nos événements, ce résultat explique la difficulté de la mise en évidence de $\eta^0 \rightarrow \Pi^+ \Pi^- \Pi^0$.

La faible abondance de η^0 dans les annihilations étudiées, au regard de ω^0, s'explique en partie par la difficulté de sa détection (les événements à K chargés ne sont identifiés que par la désintégration, l'interaction et surtout l'arrêt d'au moins un des K, qui dans le cas de η^0 sont plus énergiques que dans le cas de ω^0), et par l'effet des barrières centrifuges [si η^0 est un 0^{-+}, il n'est produit à partir de l'état ([7]) plus abondant $3\,S_1$ que dans l'état de moments cinétiques (1, 1), alors que la production de ω^0 (1^{--}) est permise dans l'état (0, 0) à partir du $3\,S_1$). Pourtant l'espace des phases le favorise par rapport à ω_0.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

([1]) Rapport interne du C. E. R. N. (sous presse).

([2]) ARMENTEROS et al., *Study of the ω^0 meson in annihilations $\bar{p} + p \rightarrow K + K + \omega^0$ at rest* (*Proceedings of the International Conference on High-Energy Physics*, 1962, p. 90).

([3]) C. ALFF et al., *Decays of the ω and η mesons* (*Phys. Rev. Letters*, 9, 1962, p. 325).

([4]) M. MEER et al., *The decays of the η and the ω mesons* (*Proceedings of the International Conference on High-Energy Physics*, 1962, p. 103).

([5]) J. BUTTON-SHAFER et al., *$\Lambda^0 \Pi^+ \Pi^- \Pi^0$ and Λ^0 + neutrals final states in K^- — p interactions at momenta of* 1.22 *and* 1.51 GeV/c (*Proceedings of the International Conference on High-Energy Physics*, 1962, p. 307).

([6]) P. BASTIEN et al., *Decay modes and width of the η meson* (*Phys. Rev. Letters*, 8, 1962, p. 114).

([7]) ARMENTEROS et al., *$\bar{p}$-p annihilations at rest into two mesons* (*Proceedings of the International Conference on High-Energy Physics*, 1962, p. 351).

(*Collège de France, École Polytechnique, Paris et C. E. R. N., Genève.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Indice de réfraction et réfractivité des sels fondus.* Note (*) de MM. **Jerzy Zarzycki** et **Francis Naudin**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

A l'aide de montages spéciaux, on a déterminé les valeurs de l'indice de réfraction, en fonction de la température, des sels suivants à l'état fondu : LiF, NaF, KF, LiCl, NaCl, KCl, LiBr, NaBr, KBr, $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3, Li_2SO_4, Na_2SO_4, K_2SO_4, Na_2WO_4, KSCN, TlCl, $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $PbCl_2$, Na_3AlF_6. On donne le tableau correspondant des réfractivités molaires.

a. Les déterminations des indices de réfraction des sels fondus sont relativement peu nombreuses, incomplètes et souvent contradictoires [1]. Et pourtant, la connaissance de la réfractivité molaire peut apporter des précisions intéressantes sur la structure de ces liquides aux températures élevées. C'est pourquoi, on a essayé de faire une étude systématique de la réfractivité d'une série de sels à l'état liquide. Pour la mesure de l'indice de ces sels, on a choisi la méthode du prisme au minimum de déviation. Le sel fondu est contenu dans un creuset de platine en forme de prisme équilatéral (*fig.* 1) dont deux faces latérales sont percées de trous de 4 mm de diamètre, obturés par des lames en silice vitreuse à faces planes et parallèles de 2 à 3 mm d'épaisseur. Ces lames sont maintenues serrées à leur partie inférieure contre un prisme de métal massif fixé sur la platine du goniomètre; elles matérialisent l'angle dièdre du prisme liquide. Cet angle d'environ 60° est ainsi fixe et indépendant des déformations du creuset de platine qui est cimenté aux lames et joue simplement le rôle de récipient chauffé par un courant basse tension. L'isolement thermique est assuré par une enveloppe réfractaire. La température du bain dans le champ d'observation est définie à $\mp$ 10°C près au moyen d'un couple thermoélectrique. Les fenêtres en silice doivent être remplacées après chaque série de mesures, car elles se brisent lors de la solidification du sel.

b. Pour avoir une meilleure homogénéité de la température ($\mp$ 5°C), on a également utilisé lorsque cela était possible le creuset précédent placé au centre d'un four à résistances muni de fenêtres de visée, le tout installé sur la platine du goniomètre.

c. Dans le cas où il est nécessaire de maintenir une atmosphère conditionnée (HCl gazeux pour TlCl, $ZnCl_2$, $PbCl_2$ et azote pour KSCN), le creuset de platine est remplacé par une cuve prismatique étanche en verre pyrex. La précision est alors de $\mp$ 1°C.

d. Pour les fluorures alcalins et la cryolithe qui attaquent les fenêtres en silice, on a dû recourir à la méthode moins précise (du point de vue optique) du miroir immergé [1]. Un miroir de platine incliné est placé au fond d'un creuset de forme plate, disposé à l'intérieur d'un four. Un rayon de lumière vertical est réfléchi par le miroir; on mesure au

théodolite son angle d'émergence avant et après remplissage du creuset par le sel fondu. La précision en température est du même ordre que pour la méthode *a*.

Le tableau I rassemble les valeurs de l'indice de réfraction en fonction de la température pour la longueur d'onde 0,5461 μ, obtenues à l'aide des méthodes *a*, *b*, *c*, *d*. Ces valeurs ont servi au calcul de la réfractivité molaire de Lorentz-Lorenz, $R = [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]/(M/d)$, la densité d a été empruntée à la littérature [(1), (2)]. On constate que la réfractivité des sels fondus reste sensiblement constante, ou croît légèrement avec la température. Le tableau II rassemble les valeurs de R calculées pour les températures limites explorées, t_0 et t_1.

TABLEAU I.

Indice de réfraction des sels fondus pour la longuenr d'onde 0,5461 μ.

Cet indice est de la forme $n = n_0 - b(t - t_0)$ où n_0 est l'indice de réfraction pour une température t_0 légèrement supérieure au point de fusion;

et b, le coefficient angulaire de la droite déterminé à partir de nos mesures.

	Indice de réfraction	Erreur possible.	Températures des mesures (°C).	Méthode utilisée.
LiF	1,32	0,01	950	*d*
NaF	1,25	0,01	1 000	*d*
KF	1,28	0,01	900	*d*
LiCl	$1,500 - 5 \cdot 10^{-5}(t - 615)$	0,001	615 à 670	*b*
NaCl	$1,424 - 12,5 \cdot 10^{-5}(t - 820)$	0,001	820 à 890	*b*
KCl	$1,392 - 13 \cdot 10^{-5}(t - 800)$	0,001	800 à 890	*b*
LiBr	1,600	0,005	570	*a*
NaBr	$1,505 - 16 \cdot 10^{-5}(t - 780)$	0,001	780 à 830	*b*
KBr	$1,455 - 15 \cdot 10^{-5}(t - 770)$	0,001	770 à 850	*b*
$LiNO_3$	$1,470 - 13 \cdot 10^{-5}(t - 280)$	0,001	280 à 400	*b*
$NaNO_3$	$1,429 - 12 \cdot 10^{-5}(t - 320)$	0,001	320 à 370	*b*
KNO_3	$1,420 - 16 \cdot 10^{-5}(t - 340)$	0,001	340 à 390	*b*
Li_2SO_4	$1,453 - 5,7 \cdot 10^{-5}(t - 880)$	0,002	880 à 1 000	*a*
Na_2SO_4	$1,393 - 9 \cdot 10^{-5}(t - 920)$	0,002	920 à 1 020	*a*
K_2SO_4	$1,370 - 10 \cdot 10^{-5}(t - 1080)$	0,005	1 080 à 1 150	*a*
Na_2WO_4	$1,559 - 9 \cdot 10^{-5}(t - 710)$	0,001	710 à 850	*b*
Na_3AlF_6	1,29	0,01	1 000	*d*
KSCN	$1,562 - 20 \cdot 10^{-5}(t - 175)$	0,001	175 à 260	*c*
TlCl	2,046	0,001	470	*c*
$ZnCl_2$	1,588	0,001	320	*c*
$HgCl_2$	1,661	0,001	290	*c*
$PbCl_2$	2,074	0,001	530	*c*

En formant les différences entre les réfractivités des sels homologues (comportant soit un anion, soit un cation commun), on constate des régularités qui suggèrent une loi d'additivité approchée. Il n'est cependant pas possible d'assigner une valeur précise aux réfractivités ioniques.

Ainsi par exemple : $(LiNO_3) - (LiF) = 8{,}0$; $(NaNO_3) - (NaF) = 8{,}07$; $(KNO_3) - (KF) = 8{,}27$; ce qui montre que la différence des polarisabilités des anions NO_3^- et F^- se maintient constante à $\pm 2\ \%$ près quel que soit le cation associé. De même, en formant les différences des réfractivités

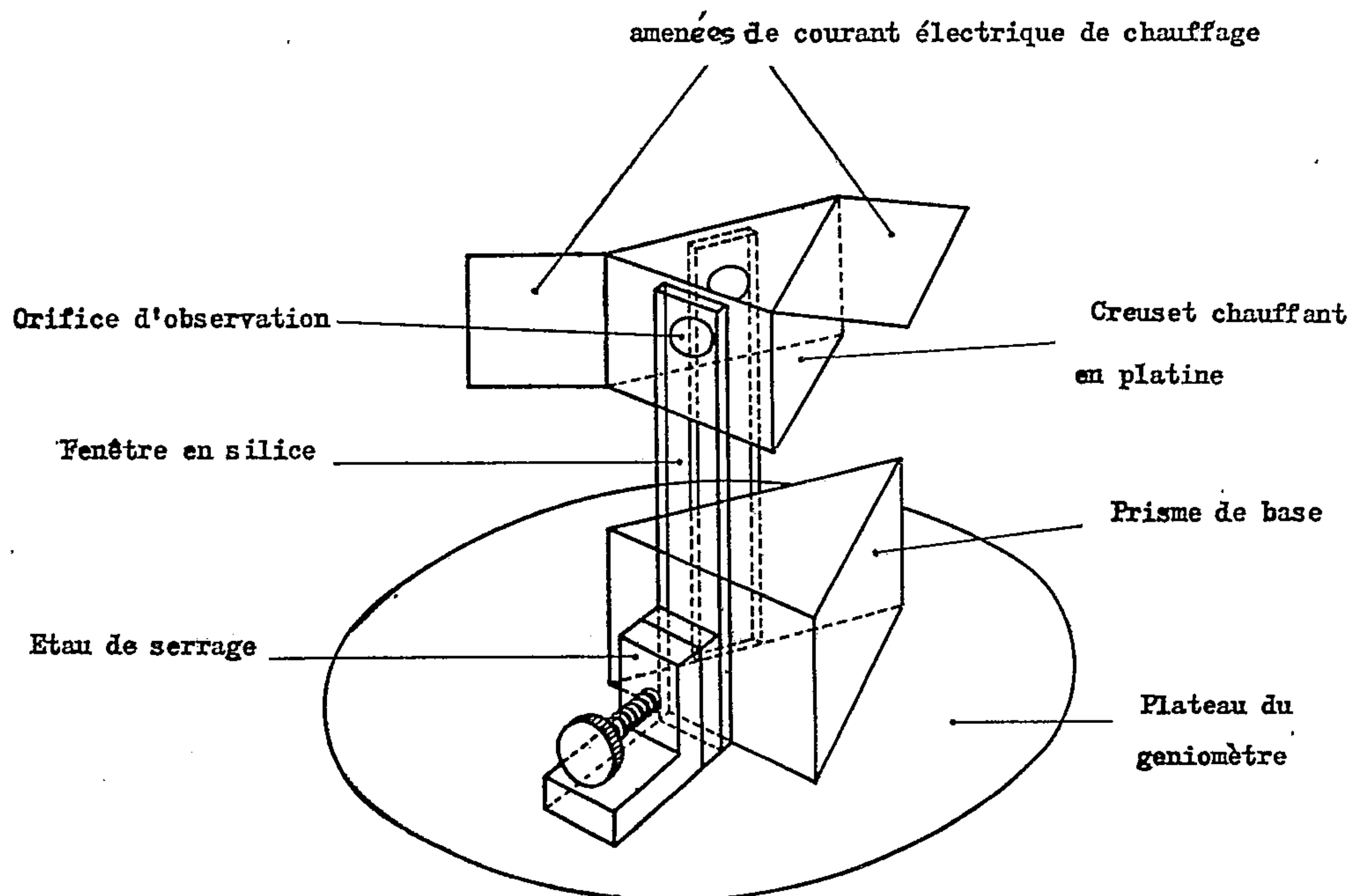


Fig. 1. — Cellule de mesure de l'indice de réfraction des sels fondus par la méthode du prisme (méthode *a*).

$(KF) - (NaF) = 2{,}02$; $(KCl) - (NaCl) = 2{,}10$; $(KBr) - (NaBr) = 2{,}21$; $(KNO_3) - (NaNO_3) = 2{,}22$; $1/2(K_2SO_4) - 1/2(Na_2SO_4) = 2{,}20$; on voit que la différence des polarisabilités des ions K^+ et Na^+ se maintient constante à $\pm 5\ \%$ près, quel que soit l'anion associé. L'étude détaillée du tableau II

TABLEAU II.

Réfractivité des sels fondus pour la longueur d'onde 0,5461 μ.

	R_0.	t_0 (°C).	R_1.	t_1 (°C).		R_0.	t_0 (°C).	R_1.	t_1 (°C).		R_0.	t_0 (°C).
LiF.....	2,89	950	-	-	$LiNO_3$...	10,89	280	10,99	400			
NaF.....	3,41	1000	-	-	$NaNO_3$...	11,48	320	11,55	370	Na_3AlF_6..	17,2	1000
KF......	5,43	900	-	-	KNO_3...	13,70	340	13,73	390			
LiCl.....	8,32	615	8,41	670	Li_2SO_4...	14,89	880	15,06	1000	TlCl....	22,2	470
NaCl.....	9,65	820	9,71	890	Na_2SO_4...	16,53	920	16,58	1020	$ZnCl_2$...	18,2	320
KCl.....	11,75	800	11,85	890	K_2SO_4...	20,93	1080	21,00	1150	$HgCl_2$...	22,9	290
										$PbCl_2$...	26,1	530
LiBr....	11,81	570	-	-								
NaBr....	13,19	780	13,25	830	Na_2WO_4.	24,58	710	24,87	850	KSCN...	19,65	175
KBr.....	15,40	770	15,53	850								

montre que l'action polarisante du cation sur l'anion est spécialement forte dans le cas du Li^+ et des gros anions déformables comme Cl^- et Br^-. Les interactions ioniques sont ici beaucoup plus intenses que dans le cas des solutions aqueuses diluées [3]. Les réfractivités des sels fondus correspondent en fait au cas des solutions ioniques infiniment concentrées.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(¹) *Cf.* bibliographie dans J. O'M. BOCKRIS, *Modern Aspects of Electrochemistry*, n° 2, Butterworths Scientific Publications, London, 1959.

(²) F. M. JAEGER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 101, 1917, p. 1; G. J. LANDON et A. R. UBBELOHDE, *Trans. Farad. Soc.*, 52, 1956, p. 647; D. W. PLESTER, S. E. ROGERS et A. R. UBBELOHDE, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 235, 1956, p. 469; KLEMM, *Z. physik. Chem.*, B, 12, 1931, p. 16; G. J. JANZ et J. D. E. MC INTYRE, *Ann. New York Acad. Sc.*, 79, 1960, p. 790; J. D. MACKENZIE et W. K. MURPHY, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 366.

(³) K. FAJANS et G. ROOS, *Z. Phys.*, 23, 1924, p. 1.

(*Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain*
52, *boulevard de la Villette, Paris*, 19e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la thermolyse des chlorures basiques d'aluminium.* Note (*) de M[mes] **Léone Walter-Lévy** et **Hélène Breuil**, présentée par M. Paul Pascal.

La décomposition thermogravimétrique des sels basiques d'aluminium 5 $AlCl_3$, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O; $AlCl_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O; 2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 18 H_2O et $AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 7,5 H_2O a même allure générale que celle du chlorure neutre $AlCl_3$, 6 H_2O. La décomposition majeure se produit de 200 à 300° à température ascendante, au-dessous de 200° à température constante. Elle donne lieu à une phase amorphe, dont la décomposition se poursuit jusqu'à 800° à marche ascendante et jusqu'à 700° à température constante. L'alumine de transition χ ou le mélange $\chi + \eta$ apparaissent alors et évoluent ensuite en alumine $\varkappa$, puis α, le corindon. Diverses étapes intermédiaires caractérisent chacun des composés. Des indications ont été données sur la thermolyse des sels très basiques.

L'étude a tout d'abord porté sur la thermolyse du sel neutre [1] et des sels basiques d'aluminium précités, les moins basiques et les plus hydratés, mis antérieurement en évidence [2], et susceptibles d'être isolés par lavage à l'alcool et séchage à 25° à l'air.

La décomposition thermogravimétrique a été conduite à l'aide d'une balance Adamel, soit à température ascendante, à raison de 300° par heure, jusqu'à 1 000°, soit à température constante jusqu'à 800°. Au-dessus de 800°, la calcination a été effectuée aux becs Bunsen et Méker.

Les résidus obtenus à température fixe jusqu'à poids constant ont été examinés par analyses röntgénographiques et chimiques.

Les courbes enregistrées à température ascendante (*fig.* 1) et les courbes de pesées à température constante (*fig.* 2) présentent les mêmes singularités. Toutefois des décalages se manifestent, du fait que les transformations ne sont pas instantanées.

Les courbes de pesées à température constante ont permis de préciser la formule des hydrates à 4 et 2 H_2O [3] qui se forment au début de la décomposition de $AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 7,5 H_2O. A partir du chlorure 2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 18 H_2O, seul le premier des deux composés, décelés par les inflexions des courbes, a pu être identifié à un hydrate à 14 H_2O [4], aucun palier de composition fixe ne se dessinant pour le deuxième, vraisemblablement plus basique.

La décomposition rapide de $AlCl_3$, 6 H_2O; 5 $AlCl_3$, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O et $AlCl_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O se fait apparemment sans stade intermédiaire. Elle se produit, pour les cinq composés, avec dégagement d'eau, d'acide chlorhydrique et de traces de chlore. A température constante, elle est très importante pour tous les sels dès 200°; la décomposition se poursuit ensuite plus lentement de 200 à 600°, elle se manifeste alors par des pseudo-paliers qui correspondent à des phases basiques amorphes. Aux extrémités

des paliers, les résidus obtenus à température constante contiennent de 3 à 5 % de chlore à 200°, de 3 à 7 % à 600°, de 11 à 13 % d'eau à 200°, de 2 à 5 % à 600°. On note généralement un maximum pour la teneur

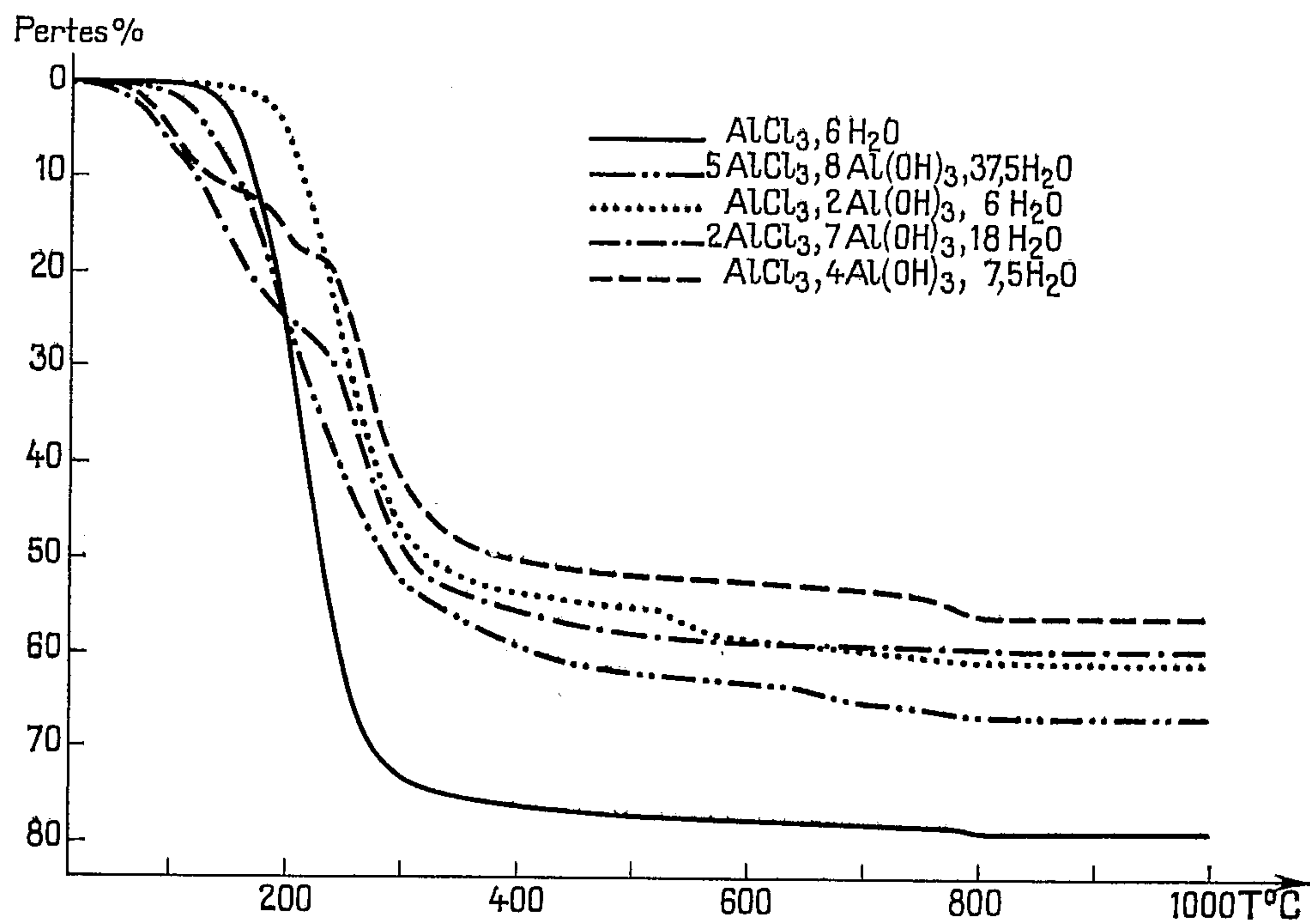


Fig. 1.

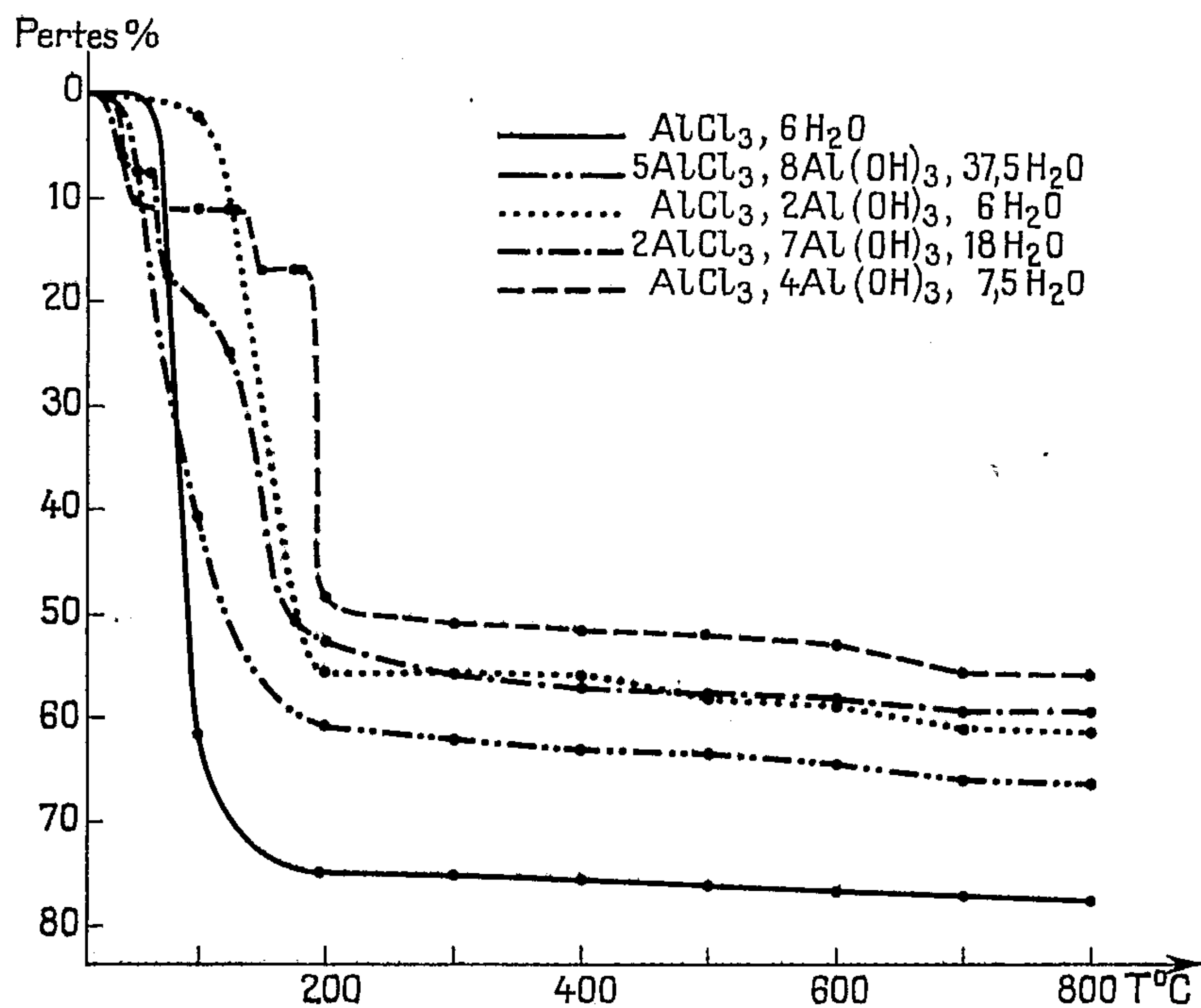


Fig. 2.

en chlore, très accusé pour le sel $AlCl_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O, soit 11 % à 400°, et pour le sel 5 $AlCl_3$, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O, 8 % à 400°. L'existence de ces maximums se traduit parfois sur les figures 1 et 2 par des irrégularités des branches de courbes presque horizontales, la plus marquée étant celle relative au sel à 2 $Al(OH)_3$.

Les derniers paliers correspondant aux alumines de transition, qui ne contiennent plus que des traces de chlore et d'eau, débutent pour tous les sels vers 800° à marche ascendante et à 700° à température constante. Les variétés d'alumine [5] χ ou $\chi + \eta$, qui apparaissent d'abord faiblement dans les diagrammes, se précisent ensuite en fonction de la température et du temps. On obtient successivement, pour les sels $AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 7,5 H_2O; 2 $AlCl_3$, 7 $Al(OH)_3$, 18 H_2O et $AlCl_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O, les phases χ, $\chi + \varkappa$, $\chi + \varkappa + \theta$, $\varkappa + \theta + \alpha$, α et pour le sel neutre et 5 $AlCl_3$, 8 $Al(OH)_3$, 37,5 H_2O, les phases $\eta + \chi$, $\eta + \chi + \varkappa$, $\eta + \chi + \varkappa + \alpha$ et α.

Le sel $AlCl_3$, 10 $Al(OH)_3$ peut être séparé de sa solution mère par lavage à l'alcool et séchage à l'air, mais ce traitement le déshydrate sensiblement. Le produit obtenu donne par thermolyse le sel 2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$, stable à 100 et 200°, déjà trouvé par voie humide à température plus élevée que le sel à 10 $Al(OH)_3$ [2].

Le chlorure 2 $AlCl_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$ se décompose rapidement vers 400° pour donner les alumines δ, θ, puis α.

Les sels $AlCl_3$, 16 AlOOH et $AlCl_3$, 135 ± 5 AlOOH sont altérés par lavage à l'alcool, quant au rapport du chlore à l'alumine, et hydratés par séchage à l'air. Les courbes tracées à température ascendante sur ces composés partiellement détruits, mais qui gardent leurs spectres de rayons X caractéristiques, indiquent que la décomposition majeure a lieu de 400 à 500°, un peu au-dessous de celle de la boehmite qui se produit vers 500°.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) Déjà étudiée, *voir* en particulier : B. Imelik, M. V. Mathieu et M. Prettre, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 773.

(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2510; 253, 1961, p. 262 et 255, 1962, p. 1744.

(3) Bien que ces composés reprennent de l'eau pendant la pose röntgénographique, nous avons pu évaluer leurs équidistances réticulaires, en faisant abstraction des raies étrangères au sel envisagé.

$AlCl_3$, 4 Al $(OH)_3$, 4 H_2O : 7,87 FF; 5,97 ff; 5,32 ff; 4,60 ff; 4,35 f; 4,22 fff; 4,02 fff; 3,93 m; 3,72 fff; 3,54 fff; 3,31 fff; 3,16 f; 3,07 ff; 3,01 F; 2,86 fff; 2,73 m; 2,60 f; 2,50 ff; 2,35 f; 2,21 ff; 2,18 fff; 2,14 m; 2,10 fff; 2,03 fff; 1,99 ff; 1,94 f; 1,90 fff; 1,83 ff; 1,77 fff; 1,73 ff; 1,70 fff; 1,67 fff; 1,64 fff; 1,60 ff; 1,57 ff; 1,55 fff; 1,53 f; 1,50 f; 1,45 fff; 1,43 fff; 1,41 fff; 1,40 f; 1,36 ff; 1,31 f; 1,26 ff.

$AlCl_3$, 4 Al $(OH)_3$, 2 H_2O : 7,24 FF; 6,77 ff; 5,93 f; 5,41 ff; 4,42 ff; 4,27 fff; 4,00 m; 3,90 m; 3,82 ff; 3,64 ff; 3,50 f; 3,41 fff; 3,33 fff; 3,26 fff; 3,08 f; 2,97 ff; 2,93 ff; 2,88 ff; 2,81 fff; 2,77 fff; 2,73 F; 2,65 f; 2,46 fff; 2,41 fff; 2,31 ff; 2,21 m; 2,10 ff; 2,04 fff; 1,90 ff; 1,86 ff; 1,81 ff; 1,78 fff; 1,75 ff; 1,59 ff; 1,54 fff; 1,53 fff; 1,49 fff; 1,46 fff; 1,39 ff; 1,35 ff; 1,33 ff; 1,28 fff.

(4) Les distances réticulaires de ces deux composés sont les suivantes :

2 $AlCl_3$, 7 Al $(OH)_3$, 14 H_2O : 9,67 FF; 8,71 F; 8,13 fff; 7,50 F; 7,00 ff; 5,95 f; 4,06 f; 3,71 m; 3,49 fff; 3,35 fff; 3,25 ff; 3,18 f; 3,08 ff; 2,99 ff; 2,90 m; 2,81 ff 2,75 ff; 2,69 fff;

2,58 fff; 2,48 ff; 2,43 ff; 2,34 ff; 2,28 ff; 2,18 fff; 2,12 f; 2,10 fff; 2,06 ff; 1,96 ff; 1,91 fff; 1,89 fff; 1,85 ff; 1,83 fff; 1,79 fff; 1,75 ff; 1,68 fff; 1,60 f; 1,45 ff; 1,44 ff; 1,40 m; 1,37 fff.

Deuxième composé : 8,71 F; 7,61 ff; 6,70 FF; 3,99 m; 3,73 F; 3,26 f; 2,85 m; 2,78 f; 2,74 fff; 2,67 ff; 2,53 ff; 2,47 fff; 2,30 ff; 2,15 ff; 2,11 f; 2,07 fff; 2,04 fff; 2,00 fff; 1,96 ff; 1,90 ff; 1,85 fff; 1,82 fff; 1,73 ff; 1,64 ff; 1,51 fff; 1,43 fff; 1,41 fff; 1,39 m.

(5) L'identification des alumines de transition a été faite d'après les équidistances réticulaires données par H. C. Stumpf, A. S. Russel, J. W. Newsome et C. M. Tucker et reproduites dans le *Nouveau Traité de Chimie minérale de* P. Pascal, VI, Paris, 1961, p. 586.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Facultés des Sciences, Caen.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination par spectrophotométrie de la constante de formation du complexe cuivrique de l'histamine de la forme* 1 : 1. Note (*) de Mme **Jacqueline Zarembowitch**, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode de Bent et French permet de mettre en évidence à pH 5,15 la présence en solution du complexe cuivrique de l'histamine de la forme 1 : 1, et de déterminer sa constante de formation à 22°C, $\mu = 1{,}5$ M : $\log k_1 = 9{,}83 \pm 0{,}02$.

La méthode de Bent et French (1) précisée par Moore et Anderson (2) permet de déterminer la formule et la constante de formation des complexes en solution. Appliquée à l'étude des complexes du cuivre et de l'histamine, elle consiste à mesurer la densité optique d'une série de mélanges obtenus en ajoutant à une quantité constante de $CuSO_4$ des quantités croissantes d'histamine.

Désignons respectivement par a et b les concentrations totales de ces mélanges en ion métallique et en agent complexant. Les solutions mères sont préparées dans une solution de K_2SO_4 de concentration c, $c \gg a$ et b, afin de maintenir constante la force ionique μ dans tous les mélanges. Le pH est ajusté à la valeur choisie (à $\pm$ 0,02 près) par addition de quelques gouttes d'acide ou de base.

S'il ne se forme qu'un seul complexe CuA_n (A, molécule non chargée d'histamine), on peut écrire :

$$Cu^{2+} + nA \rightleftharpoons CuA_n^{2+},$$

$$k_n = \frac{(CuA_n^{2+})}{(Cu^{2+})(A)^n},$$

$$a = (Cu^{2+}) + (CuA_n^{2+}),$$

$$b = A\left(1 + \frac{[H^+]}{k_b} + \frac{[H^+]^2}{k_a k_b}\right) + n(CuA_n^{2+}),$$

avec

$$k_b = \frac{(A)[H^+]}{(AH^+)} \quad \text{et} \quad k_a = \frac{(A)[H^+]^2}{(AH_2^{2+})};$$

k_n, k_b et k_a représentant respectivement la constante apparente de formation du complexe CuA_n^{2+} et les constantes apparentes de dissociation de l'histamine, à la même force ionique. Les quantités ( ) désignent les concentrations et les quantités [ ] les activités.

Soient Δ_0 et ε_0 la densité optique et le coefficient d'extinction moléculaire de la solution de $CuSO_4$, Δ la densité optique de chaque mélange et ε_n le coefficient d'extinction moléculaire du complexe CuA_n^{2+}. L'histamine n'absorbant pas aux longueurs d'onde étudiées, on démontre que

$$\Delta - \Delta_0 = (\varepsilon_n - \varepsilon_0)(CuA_n^{2+}).$$

Posons

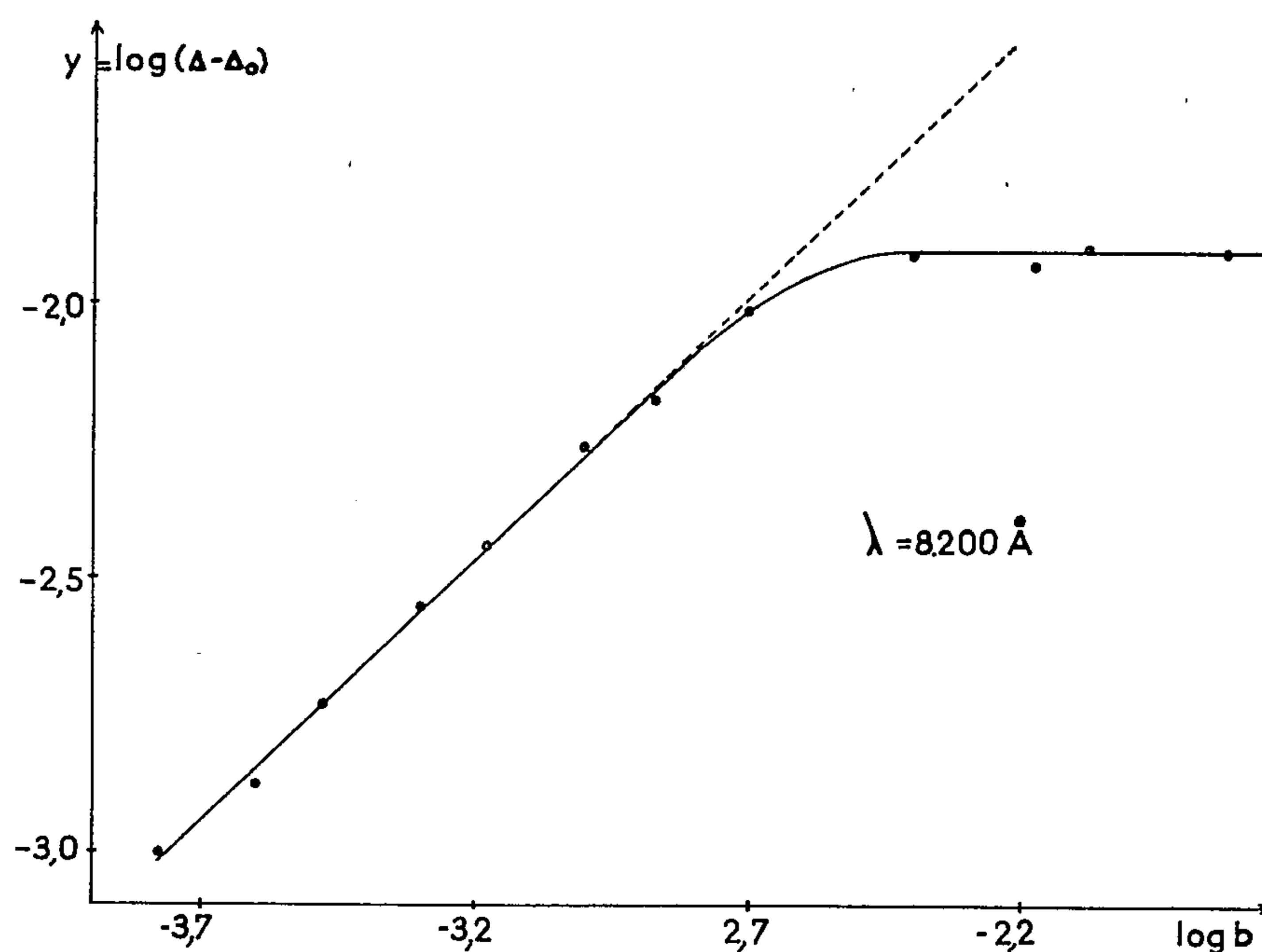
$$y = \log(\Delta - \Delta_0), \qquad x = \log b$$

et représentons graphiquement $y = f(x)$. Les calculs montrent qu'en début de titrage la pente de la courbe est telle que

$$\frac{dy}{dx} = \frac{nb}{b + n(n-1)(\mathrm{CuA}_n^{2+})}.$$

Si $n = 1$, la courbe débute par une droite de pente 1. En fin de titrage, il n'y a pratiquement plus de cuivre libre en solution. On peut admettre que $(\mathrm{CuA}_n^{2+}) = a$. La fonction y tend vers une valeur limite y_L :

$$y_L = \log(\varepsilon_n - \varepsilon_0)\,a.$$



Connaissant y_L et a d'une part, les valeurs de $(\Delta - \Delta_0)$ en chaque point de la courbe d'autre part, on en déduit (CuA_n^{2+}) et par suite (Cu^{2+}), (A) et k_n.

La figure 1 représente les résultats obtenus pour la longueur d'onde $\lambda = 8\,200$ Å, dans les conditions expérimentales suivantes : $\mu = 1{,}5$ M, $t = 22^\circ \pm 1^\circ$C, $a = 1{,}67 \cdot 10^{-2}$ M. Cette courbe débute par une droite de pente très voisine de 1, ce qui prouve l'existence en solution du seul complexe 1 : 1. On en déduit

$$\log k_1 = 9{,}83 \pm 0{,}02.$$

La méthode de Bent et French permet donc de mettre en évidence le complexe 1 : 1 du cuivre et de l'histamine, et de calculer sa constante de formation. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux publiés par différents auteurs [(3) à (9)].

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) H. E. Bent et C. L. French, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 568.

(2) R. L. Moore et R. C. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 167.

(3) B. L. Mickel et A. C. Andrews, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 323.

(4) *Ibid.*, 77, 1955, p. 5291-5292.

(5) W. C. Fernélius, G. B. Hares et B. E. Douglas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1816.

(6) R. Leberman et B. R. Rabin, *Trans. Farad. Soc.*, 55, 1959, p. 1660-1670.

(7) S. N. Randolf von Schalien, *Suomen Kemist.*, B, 33, 1960, p. 5-6.

(8) F. Holmes et F. Jones, *J. Chem. Soc.*, Grande-Bretagne, 1960, p. 2398-2401.

(9) W. C. Nicholas et W. C. Cornelius, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1047-1048.

(*Laboratoire d'Électrochimie, Faculté des Sciences, Paris.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Prévision de la tension normale standard d'une électrode dans un solvant quelconque et applications.* Note (*) de M. **Jean-Claude Lauer**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'invariance de la tension rédox du système ferrocène-ferricinium nous autorise à donner une expression générale de l'enthalpie libre de solvatation d'un ion et d'en déduire l'entropie, l'enthalpie et le nombre primaire de solvatation dans un solvant quelconque.

La formule de Latimer [1] relative à l'enthalpie libre de solvatation d'un ion permet de vérifier la constance de la tension rédox du système ferrocène-ferricinium [2] dans les solvants où la valeur du rayon additif R_+ a été déterminée. Nous appelons rayon additif, la différence entre le rayon effectif de l'ion et son rayon cristallin. Dans la Note précédente [3], nous avons montré que dans le cas d'un système rédox, la différence de tension rédox dans deux solvants correspond exactement à la différence des enthalpies libres de solvatation de la forme réduite et oxydée dans les deux solvants, les potentiels superficiels gaz inerte-solvant s'éliminant. Dans le cas du ferrocène, la différence de tension rédox correspond sensiblement à la différence de l'enthalpie libre de solvatation de la seule forme oxydée.

Prenant alors comme point de départ la valeur moyenne de cette enthalpie pour les solvants considérés ci-dessus, nous donnons une expression générale du rayon additif valable dans tous les solvants :

$$R_+ = 0,865 - \frac{3,14}{\varepsilon},$$

La constante diélectrique doit être sensiblement supérieure à la valeur pour laquelle le rayon additif s'annule. Par substitution dans l'expression de Latimer nous déduisons immédiatement l'enthalpie libre de solvatation d'un cation :

$$-\Delta G_{M^{n+}} = 165,90\, n^2 \frac{\varepsilon - 1}{(R_{c_{M^{n+}}} + 0,865)\,\varepsilon - 3,14},$$

n étant la charge du cation, ε la constante diélectrique du solvant, et $R_{c_{M^{n+}}}$ le rayon cristallin du cation. De cette relation, nous pourrons déduire soit l'enthalpie libre de solvatation pour un cation donné dans divers solvants, soit celle des divers cations dans un solvant donné.

Le rayon additif R_- pour un anion est connu pour quelques solvants [2]; nous avons constaté qu'il existait une relation entre ces deux rayons R_+ et R_-, à savoir :

$$R_- = \frac{1,567}{R_+} - 1,59,$$

soit par substitution de l'expression de R_+ :

$$R_- = \frac{1,81\,\varepsilon}{\varepsilon - 3,63} - 1,59.$$

Ceci mène directement à l'expression de l'enthalpie libre de solvatation d'un anion :

$$-\Delta G_{X^{n-}} = 165,90\, n^2 \frac{\varepsilon^2 - 4,63\,\varepsilon + 3,63}{\varepsilon^2(R_{c_{X^{n-}}} + 0,22) - \varepsilon(3,63\,R_{c_{X^{n-}}} - 5,77)},$$

où $R_{c_{X^{n-}}}$ est le rayon cristallin de l'anion. Une double discussion s'impose également avec la différence que dans un solvant donné, il faut distinguer entre deux classes d'anions, ceux pour lesquels le rayon cristallin est inférieur à 1,59 et ceux dont le rayon est supérieur à 1,59.

Nous introduisons alors ces expressions des enthalpies libres de solvatation dans celles de la différence de tension rédox d'un cation et d'un anion dans deux solvants, données précédemment ([3]). Ceci permet à partir de la tension rédox connue dans l'eau, de prévoir de proche en proche les tensions rédox dans les autres solvants.

Une conséquence immédiate de la connaissance des enthalpies libres de solvatation est celle de l'entropie de solvatation :

$$\Delta S_{\text{ion}} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{ion}}}{\partial T}\right)_p.$$

D'autre part, nous avons

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-LT},$$

ε_0 étant la constante diélectrique du solvant au zéro absolu et L une grandeur inverse de la température et caractéristique de chaque solvant ([4]). Nous parvenons à l'expression

$$-\Delta S_{X^{n-}} = 165,90\, n^2 L \frac{(R_{c_{X^{n-}}} + 6,79)\,\varepsilon^2 - 9,26(R_{c_{X^{n-}}} + 0,22)\,\varepsilon + 3,63(3,63\,R_{c_{X^{n-}}} - 5,77)}{\varepsilon[(R_{c_{X^{n-}}} + 0,22)\,\varepsilon - (3,63\,R_{c_{X^{n-}}} - 5,77)]^2}.$$

Nous ne donnons ici que l'expression relative aux anions parce que, si nous effectuons la même dérivation sur la relation relative aux cations, nous trouvons des résultats qui ne concordent pas du tout avec les valeurs connues de $\Delta S_{M^{n+}}$ des cations dans l'eau.

Si nous continuons, en conséquence à raisonner sur les anions, nous atteindrons l'enthalpie de solvatation, étant donné que

$$-\Delta H_{X^{n-}} = -\Delta G_{X^{n-}} - T.\Delta S_{X^{n-}}.$$

Nous montrons alors que la relation entre l'enthalpie de solvatation et la polarisabilité de l'anion trouvée par Guerdjikov ([5]) dans l'eau, se vérifie dans d'autres solvants. La constante B dans l'expression

$$-\Delta H_{X^{n-}_{(\omega)}} - [-\Delta H_{X^{n-}_{(n)}}] = B \log \frac{a_{(\omega)}}{a_{(n)}}$$

devient une grandeur caractéristique de chaque solvant. L'indice ω est relatif au dernier ion non radioactif d'une même famille d'éléments du tableau périodique. Par exemple pour la famille des halogènes dans l'eau nous avons : B = 59,0 alors que dans l'acétonitrile : B = 42,8.

Reprenant enfin l'idée d'Ulich ([6]) selon laquelle l'entropie d'hydratation s'identifie à celle qui accompagne la formation d'une molécule d'eau de cristallisation dans l'état solide, nous l'étendons à tous les solvants, d'où l'expression du nombre primaire de solvatation d'un anion dans toute la gamme des solvants à 298,16°K :

$$x = \frac{\Delta S_{X^{n-}}^{298,16}}{S_{S(sol)}^{T} + \int_{T}^{298,16} \frac{C_{P_{S(sol)}}}{T}\,dT - S_{S(liq)}^{298,16}},$$

$\Delta S_{X^{n-}}^{298,16}$ étant l'entropie de solvatation de l'anion à 298,16°K, $S_{S(sol)}^{T}$ l'entropie du solvant à l'état solide à T°K, $C_{P_{S(sol)}}$ l'expression en fonction de la température de la chaleur spécifique à pression constante du solvant à l'état solide et $S_{S(liq)}^{298,16}$ l'entropie du solvant à l'état liquide à 298,16°K. Pour un solvant solide à 298,16°K rien ne nous empêche de déterminer le nombre primaire de solvatation à une température supérieure à laquelle ce solvant est liquide. La connaissance de ce nombre primaire devient surtout intéressante pour la prévision de la solvatation préférentielle d'un ion mis en présence d'un mélange de deux solvants miscibles, considération développée antérieurement ([3]).

(*) Séance du 28 janvier 1963.

([1]) W. Latimer, S. Pitzer et M. Slansky, *J. Chim. Phys.*, 7, 1939, p. 108.
([2]) Z. Strehlow, *Z. Elektrochem.*, 56, 1952, p. 827.
([3]) J. Brenet et J. C. Lauer, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2423.
([4]) E. A. Moelwyn-Hughes, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 45, 1948, p. 477.
([5]) Guerdjikov, *Acta Chim. Scient. hung.*, 22, 1960, p. 153.
([6]) Ulich, *Z. Elektrochem.*, 36, 1930, p. 497; *Z. Phys. Chem.*, 168, 1934, p. 141.

(*Laboratoire de Chimie physique du Solide et d'Électrochimie, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de la thermolyse du perrhénate d'ammonium.* Note (*) de MM. PIERRE GIBART, KALÉSORY TRAORE et JEAN BRENET, présentée par M. Louis de Broglie.

La thermolyse du perrhénate d'ammonium à diverses températures a mis en évidence trois variétés de bioxyde de rhénium : une variété amorphe qui, par chauffage prolongé à 300°C, recristallise dans la structure scheelite, et les variétés monoclinique et orthorhombique qui coexistent dans un grand domaine de température.

On connaît deux variétés cristallines de bioxyde de rhénium anhydre : une variété monoclinique [(1), (2), (3)] et une variété orthorhombique [(2), (5)]. Lors de la thermolyse de NH_4ReO_4 à des températures inférieures à 285°C, on observe une perte de poids qui est les deux tiers de celle qu'on aurait pour une décomposition complète aboutissant à la formation de ReO_2. Le corps obtenu est « amorphe » aux rayons X et le reste même par chauffage à 300°C pendant 24 h (fig. 1 *a*). Pour un chauffage prolongé pendant au moins 48 h à 300°C, il y a recristallisation dans une structure de scheelite (*fig.* 1 *b*) déjà signalée (7). Toutefois, notons que les diagrammes de diffraction électronique relatifs à ces mêmes produits « amorphes » mettent déjà en évidence cette structure scheelite.

La thermolyse à des températures croissantes donne vers 350°C ReO_2 monoclinique (*fig.* 1 *c*) très mal cristallisé, non stœchiométrique, avec excès d'oxygène. Entre 400 et 600°C les raies de ReO_2 monoclinique s'intensifient, mais celles de la variété orthorhombique (*fig.* 1 *d*) commencent à apparaître. A 600°C, ReO_2 monoclinique et orthorhombique coexistent encore (*fig.* 1 *e*). En particulier ces diagrammes montrent que l'équidistance 3,39 Å appartient à la structure monoclinique, fait non mis en évidence jusque là [(3), (7)]. Ceci montre donc qu'à chaque température, il y a deux phases en équilibre. Au-delà de 650°C environ la raie 3,39 Å disparaît totalement (*fig.* 1 *f*) et l'on obtient la structure orthorhombique seule.

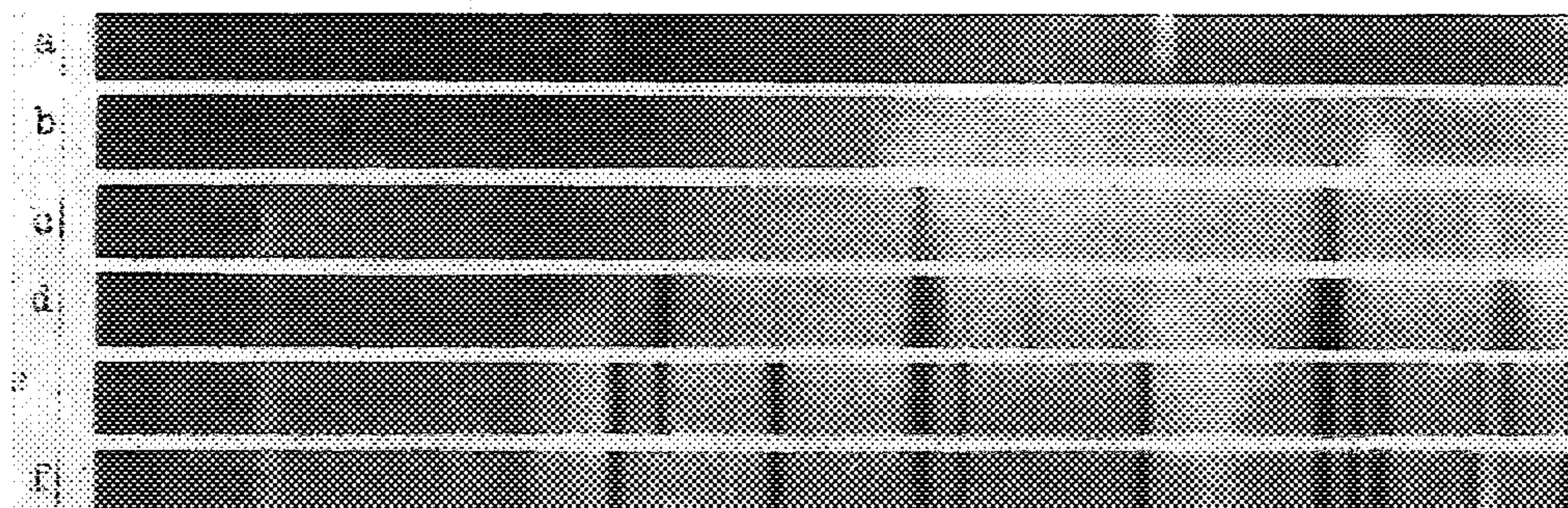


Fig. 1.

La thermolyse sous azote, avec des vitesses de chauffe de 20 et 150°C/h, donne une perte de poids totale de 70 g par molécule de NH_4ReO_4, en

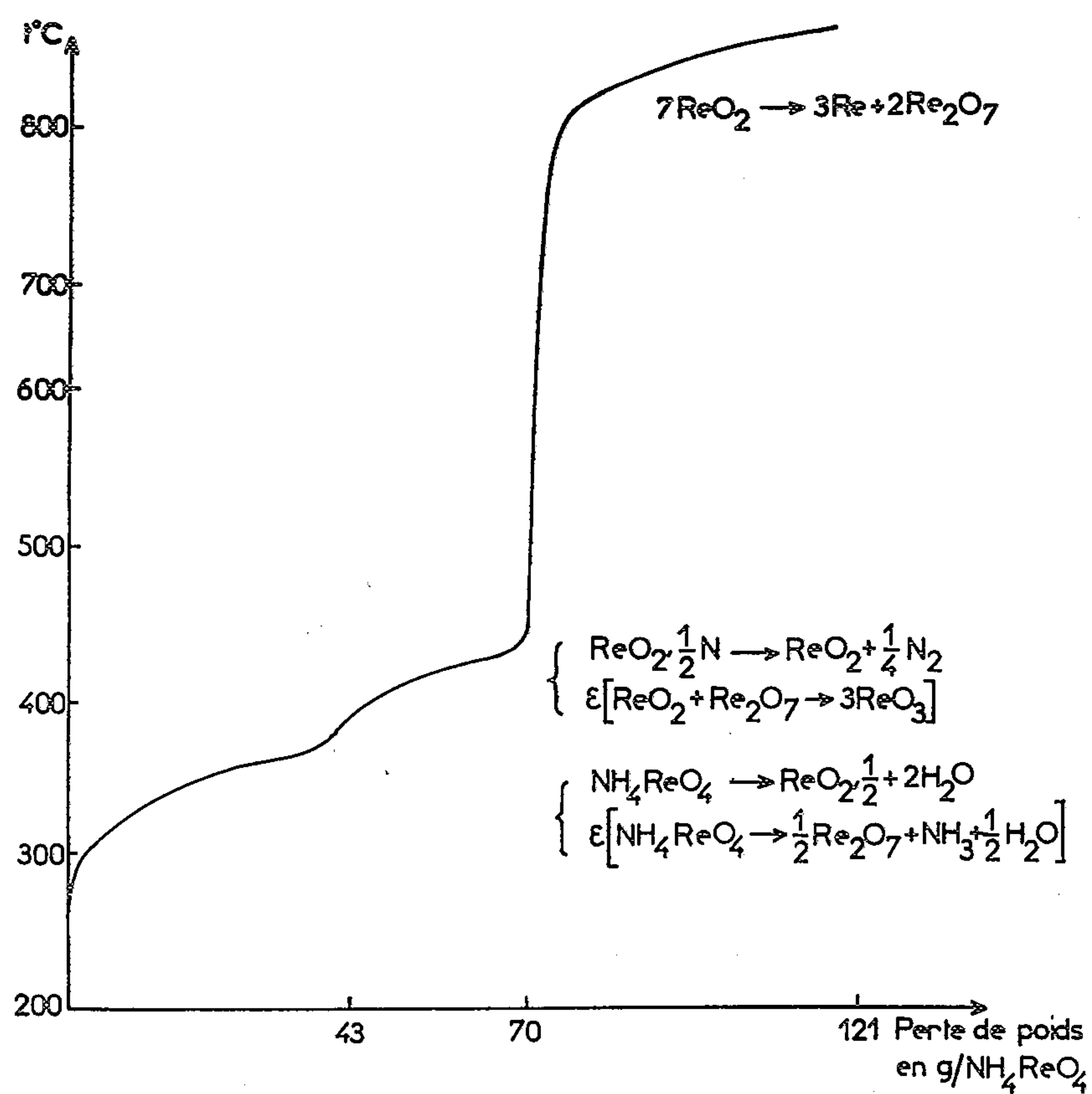


Fig. 2.

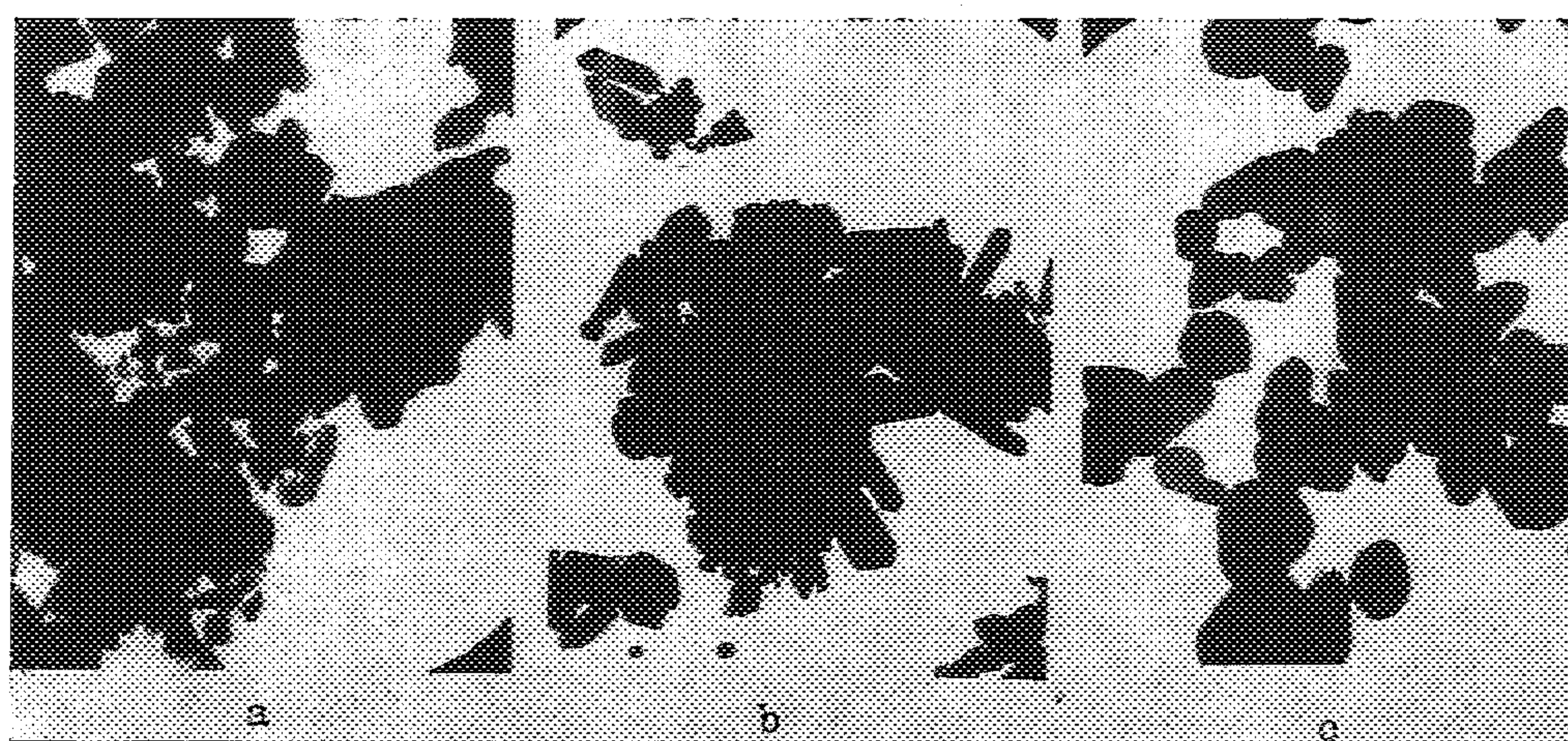
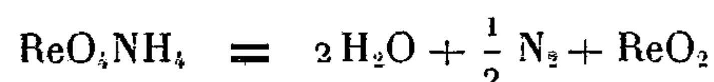


Fig. 3.

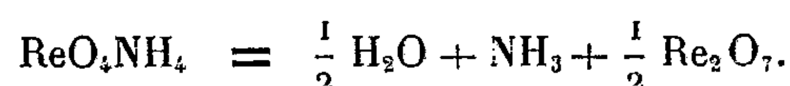
deux stades (*fig.* 2). Lors de cette même décomposition, nous avons également mis en évidence la formation et le départ d'ammoniac [3] et ceci dès 300°C.

Ces observations s'expliquent partiellement par le formalisme de Deschanvres ([3]). Pour une explication plus complète, on doit envisager le mécanisme principal :



$$ReO_4NH_4 = 2\,H_2O + \frac{1}{2}\,N_2 + ReO_2$$

et aussi le mécanisme secondaire :



$$ReO_4NH_4 = \frac{1}{2}\,H_2O + NH_3 + \frac{1}{2}\,Re_2O_7.$$

Le bioxyde obtenu dans le premier stade, renfermerait à la fois une partie de l'azote et une partie de l'heptoxyde de rhénium. La présence de l'azote expliquerait la conservation de la structure scheelite, les atomes d'azote étant maintenus dans leur position primitive dans le réseau initial de ReO_4NH_4. La présence de Re_2O_7 explique alors la non-stœchiométrie du bioxyde obtenu. Dans le deuxième stade, il y aurait un deuxième départ d'azote, et apparition de la structure ReO_2 monoclinique; enfin, il y aurait transformation progressive de celle-ci en une structure orthorhombique, avec apparition de ReO_3 qui se condense dans les parties froides du tube et qui a été identifié par les rayons X. La microscopie électronique nous a montré les différences de morphologie entre les bioxydes « amorphes », monoclinique et orthorhombique (*fig.* 3 *a*, 3 *b* et 3 *c*).

(*) Séance du 28 janvier 1963.

([1]) A. Magnelli et G. Anderson, *Acta. Chem. Scand.*, 9, 1955, p. 1378-1381.

([2]) A. Magnelli, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 28-33.

([3]) A. Deschanvres, *Thèse*, Masson, et Cie, Paris, 1959, p. 1241-1244.

([4]) W. H. Zachariasen, *A. C. A. Programm and Abstracts of Winter Meeting*, 1951, F-4.

([5]) A. Magnelli, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 1038.

([6]) J. Beintama, *Z. Kristal*, 97, 1937, p. 300-322.

([7]) G. Coëffier, K. Traore et J. Brenet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 103.

PHOTOCHIMIE. — *Photoionisation, par irradiation ultraviolette* (λ 2 537 Å) *en milieu rigide à 77°K, de dérivés du benzène formant des complexes moléculaires avec le tétrachlorure de carbone. Piégeage d'anions* CCl_4^-. Note (*) de MM. **Sydney Leach** et **Ricardo Lopez-Delgado**, présentée par M. Georges Champetier.

On produit des ions CCl_4^- par irradiation, avec des photons de 4,9 eV, de verres rigides contenant du CCl_4 et un dérivé du benzène formant un complexe moléculaire avec celui-ci. Ces ions, observés par spectroscopie d'absorption, résultent de la photoionisation, à basse énergie, du composé aromatique, suivie du transfert d'un électron au CCl_4 et de la séparation des charges du cation et de l'anion.

1. *Photolyse*. — Nous avons observé que des mélanges de benzène (concentration 10^{-3} à 10^{-2} M/l) et de tétrachlorure de carbone (7 % en volume) en solution dans le M. P. [1] à 77°K se *colorent en rouge violacé* sous effet d'irradiation ultraviolette par une lampe à mercure à basse pression munie d'un filtre ne laissant passer que la raie λ 2 537 Å. Cette coloration disparaît par réchauffement à 90°K ou encore par illumination à 77°K avec une source de lumière visible. Les mêmes résultats sont observés pour des solutions soigneusement dégazées. Le spectre d'absorption des centres de couleur (après 2 mn d'irradiation ultraviolette) consiste en une bande large et asymétrique qui s'étend de 4 400 à 5 200 Å environ et dont le maximum d'intensité se trouve à 4 900 $\pm$ 50 Å.

Nous avons observé la même photocoloration en remplaçant le benzène par l'un des dérivés substitués du benzène suivants : hexadeutérobenzène, toluène, éthylbenzène, *o*-xylène, *p*-xylène, anisole et diméthylaniline, composés où le radical substituant augmente la densité des électrons π du noyau benzénique par rapport au benzène. Par contre, aucune photocoloration ne s'est produite en l'absence d'un composé aromatique, ou en présence de l'un des corps suivants : chlorobenzène, α-chlorotoluène, styrolène, acide benzoïque et nitrobenzène, pour lesquels il y a diminution de la densité d'électrons π sur le noyau benzénique.

On sait que le benzène forme un complexe moléculaire avec le tétrachlorure de carbone [2]; pour les dérivés substitués du benzène la formation d'un complexe analogue ne semble avoir lieu que pour les composés dont le radical substituant tend à augmenter la densité d'électrons π sur le noyau benzénique [2]. Il est raisonnable de conclure, d'après nos résultats, que la photoproduction de centres de couleur est liée à la formation d'un complexe entre le composé aromatique et le CCl_4.

La structure de ce complexe jouerait un rôle important dans la formation des centres de couleur. Il est probable qu'une des liaisons C—Cl se trouve orientée dans une direction voisine de la normale au plan du noyau benzénique; une structure semblable a été démontrée dans le cas analogue du complexe formé entre le paraxylène et le tétrabromure de

carbone [3]. On comprendrait ainsi qu'une densité accrue d'électrons π sur le noyau benzénique facilite la formation d'un complexe entre le composé aromatique et le CCl_4. Pourtant, nous n'avons pas trouvé de photocoloration dans deux cas où les radicaux substituants activent le noyau benzénique; il s'agit de l'aniline et du phénol. Nous pensons que dans ces cas il y a formation de liaisons hydrogène intermoléculaires qui empêchent le CCl_4 de s'orienter convenablement vis-à-vis du noyau benzénique. Cette hypothèse est soutenue par le fait que la photocoloration a été observée pour la diméthylaniline et l'anisole.

Pour le benzène et le CCl_4 en solution dans un solvant S à 77°K, le rendement de photoformation des centres de couleur, Φ_c, *augmente* dans l'ordre suivant : S = éthanol ($\Phi_c = 0$) < 10 % EtOH + méthylcyclohexane < 5 % EtOH + méthylcyclohexane < méthylcyclohexane < M. P. < isopentane. Il est à remarquer que la rigidité de la matrice va en *diminuant* dans le même sens. Aucune photocoloration n'a été trouvée pour des solutions dans l'éthanol irradiées à des températures comprises entre 77 et 120°K. Ceci montre que dans le cas de l'éthanol un facteur autre que la rigidité matricielle est en jeu pour empêcher la photocoloration; il s'agit de la polarité du solvant. On discutera en détail ailleurs [4] les rôles respectifs de la rigidité et de la polarité du solvant dans le mécanisme de la photocoloration.

2. *Radiolyse.* — Nous avons observé la formation de centres de couleur ayant les mêmes propriétés que ceux formés par photolyse (spectre d'absorption, disparition à 90°K, photodécoloration à 77°K) lors de la radiolyse-γ de solutions de C_6H_6 (10^{-3} M/l) + CCl_4 (7 % en volume) dans le M. P. à 77°K ainsi que de *solutions de* CCl_4 *dans le M. P. en l'absence de soluté aromatique.*

3. *Identification des centres de couleur et mécanisme de leur formation.* — La formation de centres colorés lors de la radiolyse des mélanges CCl_4-M. P. à 77°K avait déjà été observée par Hamill et ses collaborateurs [5] qui les ont attribués aux anions CCl_4^- produits par capture d'électrons thermalisés. Un tel processus ne peut pas avoir lieu en photolyse, ce qui nous a amenés à envisager l'attribution des centres colorés à des radicaux piégés ou à des complexes formés entre un radical et une molécule stable. Nous avons pu montrer [4] que ceci n'est pas le cas et qu'il faut bien attribuer la photocoloration à la formation d'une espèce ionique. Des deux espèces ioniques possibles, Cl^- et CCl_4^-, seule cette dernière pourrait absorber à 2,5 eV; *nous attribuons donc les centres de couleur produits aussi bien en photolyse qu'en radiolyse aux anions* CCl_4^- *piégés dans le verre rigide.*

Nous proposons le mécanisme suivant pour la formation de ces ions en photolyse. L'absorption par le composé aromatique (Ar), d'un photon de λ 2 537 Å (4,9 eV) porte un électron π à une orbitale excitée de Ar. Puisqu'il s'agit d'une transition Franck-Condon, le recouvrement de cette orbitale excitée avec une orbitale antiliante σ^* de CCl_4 sera

d'autant plus grand que la distance initiale entre les deux composants du complexe est faible. Pour les cas où il y a formation initiale d'un complexe entre Ar et CCl_4, l'absorption d'un photon λ 2 537 Å sera suivie d'une transition non radiative vers un état de transfert de charge $Ar^+CCl_4^-$; ceci équivaut à la photoionisation de Ar et au transfert d'un électron à l'orbitale σ^* du tétrachlorure de carbone. L'électron transféré sera localisé sur l'anion CCl_4^- par suite d'un phénomène qui crée une barrière de potentiel empêchant son retour sur le cation. Ceci pourrait résulter, soit d'un changement de structure géométrique de l'anion par rapport à la molécule neutre CCl_4, en raison de sa nouvelle configuration électronique, soit par suite de la relaxation du solvant produisant un écart, même faible, entre l'anion et le cation. Ce dernier n'est pas observé car sa première transition électronique aurait une intensité extrêmement faible.

Un exposé détaillé de ce mécanisme sera donné ailleurs (4).

Il faudrait remarquer que dans le processus envisagé ci-dessus, il y a photoionisation du composé aromatique à des énergies bien inférieures au potentiel d'ionisation en phase gazeuse [rappelons que le seuil de photoionisation du benzène en phase gazeuse est à 9,24 eV (6)]. L'existence de processus de photoionisation, à d'aussi basses énergies, pourrait rendre nécessaire une révision des interprétations des résultats de la radiolyse [(7), (8), (9)] et de la photolyse (9) en phase liquide de mélanges de benzène (ou de dérivés substitués du benzène) et de tétrachlorure de carbone. Les interprétations actuelles font état de transferts d'énergie intermoléculaire, mais la nature de ceux-ci n'a jamais été bien élucidée.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) M. P., mélange 1 : 1 en volume de méthylcyclohexane et d'isopentane.

(2) J. B. OTT, J. R. GOATES et A. H. BUDGE, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1387.

(3) F. J. STRIETER et D. H. TEMPLETON, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 161.

(4) S. LEACH et R. LOPEZ-DELGADO, *Symposium sur la Photochimie*, Université de Rochester, New-York, 27-29 mars 1963.

(5) P. S. RAO, J. R. NASH, J. P. GUARINO, M. R. RONAYNE et W. H. HAMILL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 500; J. P. GUARINO, M. R. RONAYNE et W. H. HAMILL, *Radiation Res.*, 17, 1962, p. 379.

(6) R. I. REED, *Ion Production by Electron Impact*, Academic Press, London, 1962.

(7) M. MAGAT, L. BOUBY, A. CHAPIRO et N. GISLON, *Z. Elektrochem.*, 62, 1958, p. 307.

(8) V. A. KRONGAUZ, *Uspekhi Khimii*, 31, 1962, p. 222.

(9) G. K. OSTER et H. P. KALLMANN, *Nature*, 194, 1962, p. 1033.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'évolution de la température de recristallisation du nickel en fonction du degré de pureté.* Note (*) de M. **Bernard Dubois** et Mlle **Anne-Marie Waché**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette Note concerne l'étude de la recristallisation d'échantillons de nickel de puretés différentes allant du nickel électrolytique brut au métal purifié par la méthode de la zone fondue : la température de recristallisation initialement de 600°C, se trouve abaissée à 370°C pour le métal de zone fondue.

Les mesures de dureté Vickers, la diffraction des rayons X et la micrographie ont été choisies pour déterminer la température de recristallisation. Dans certains cas, des essais de traction et des mesures du champ coercitif complètent cette étude. Le taux d'écrouissage $(e_0 - e)/e_0$ (e_0, épaisseur initiale; e, épaisseur finale) est de 95 % et la durée des recuits aux différentes températures est de 30 mn.

Le nickel électrolytique, peu malléable à la température ambiante, recristallise aux environs de 600°C. On a effectué sur ce métal deux fusions, en nacelle de chaux, suivies de solidification directionnelle rapide, successivement en atmosphère d'hydrogène puis d'argon. Le nickel ainsi fondu se lamine bien et recristallise dès 550°C. Par ailleurs, le traitement de zone fondue horizontale appliqué au métal de départ s'est montré, comme dans le cas du fer [1] particulièrement efficace : quatre passages, à la vitesse de 3,8 cm/h sous hydrogène pur et sec suffisent pour abaisser cette température à 450°C en tête de barreau.

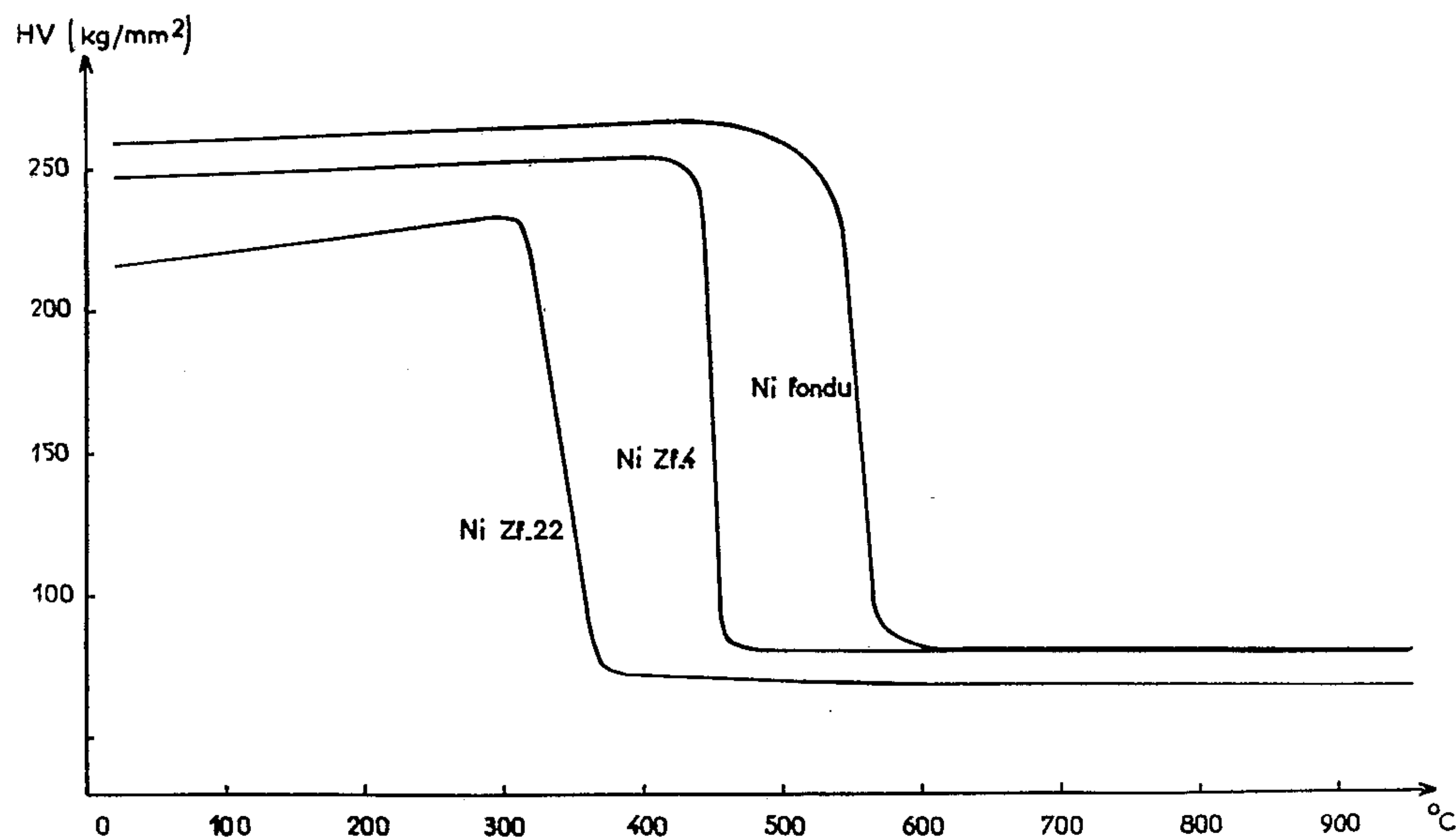


Fig. 1. — Résultats des essais de microdureté pour les différentes nuances de nickel envisagées. On observe un abaissement de la température de recristallisation lorsque la pureté croît.

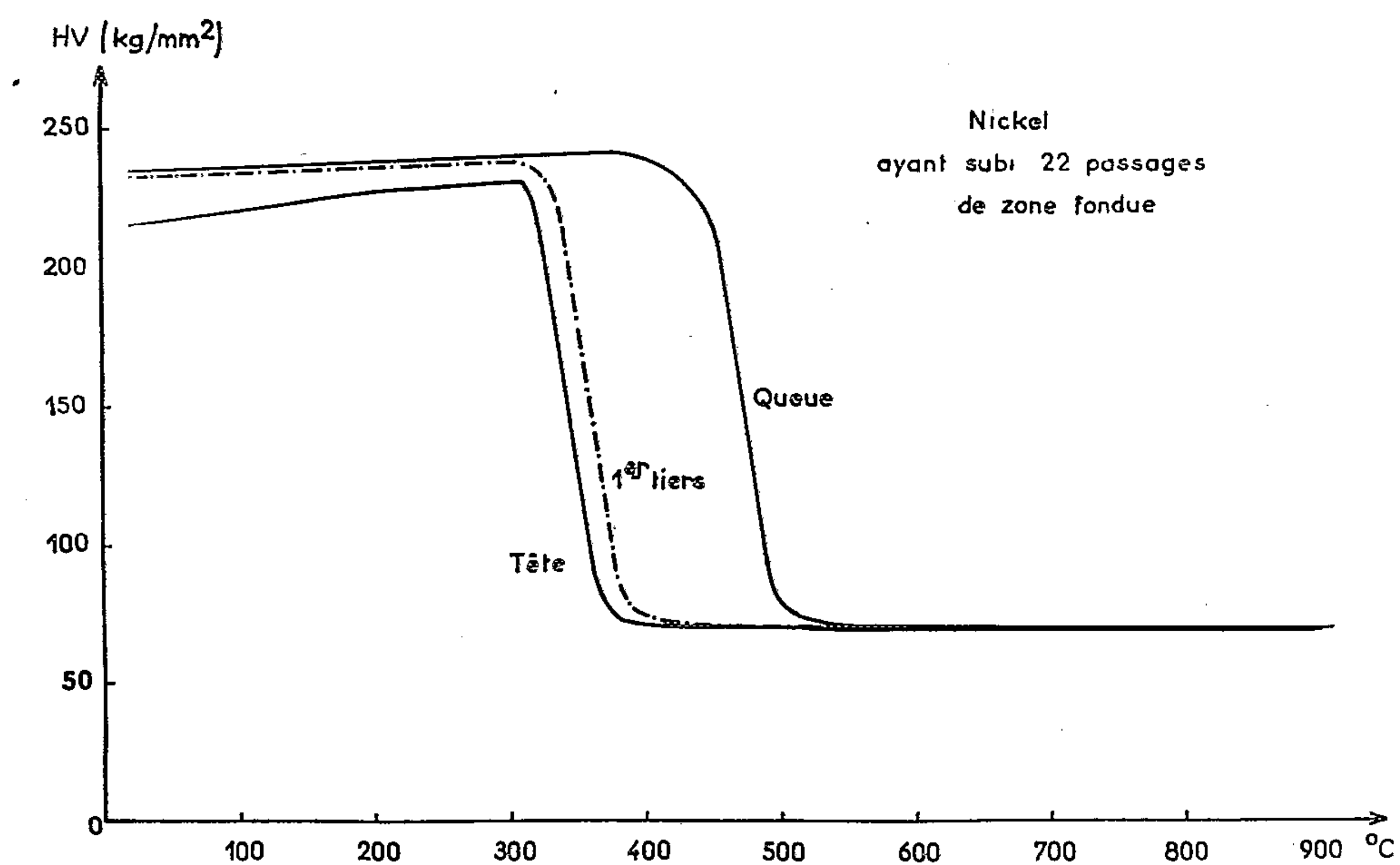


Fig. 2. — Nickel de zone fondue (22 passages).
Évolution de la microdureté, au cours du recuit d'échantillons prélevés en diverses régions du barreau.

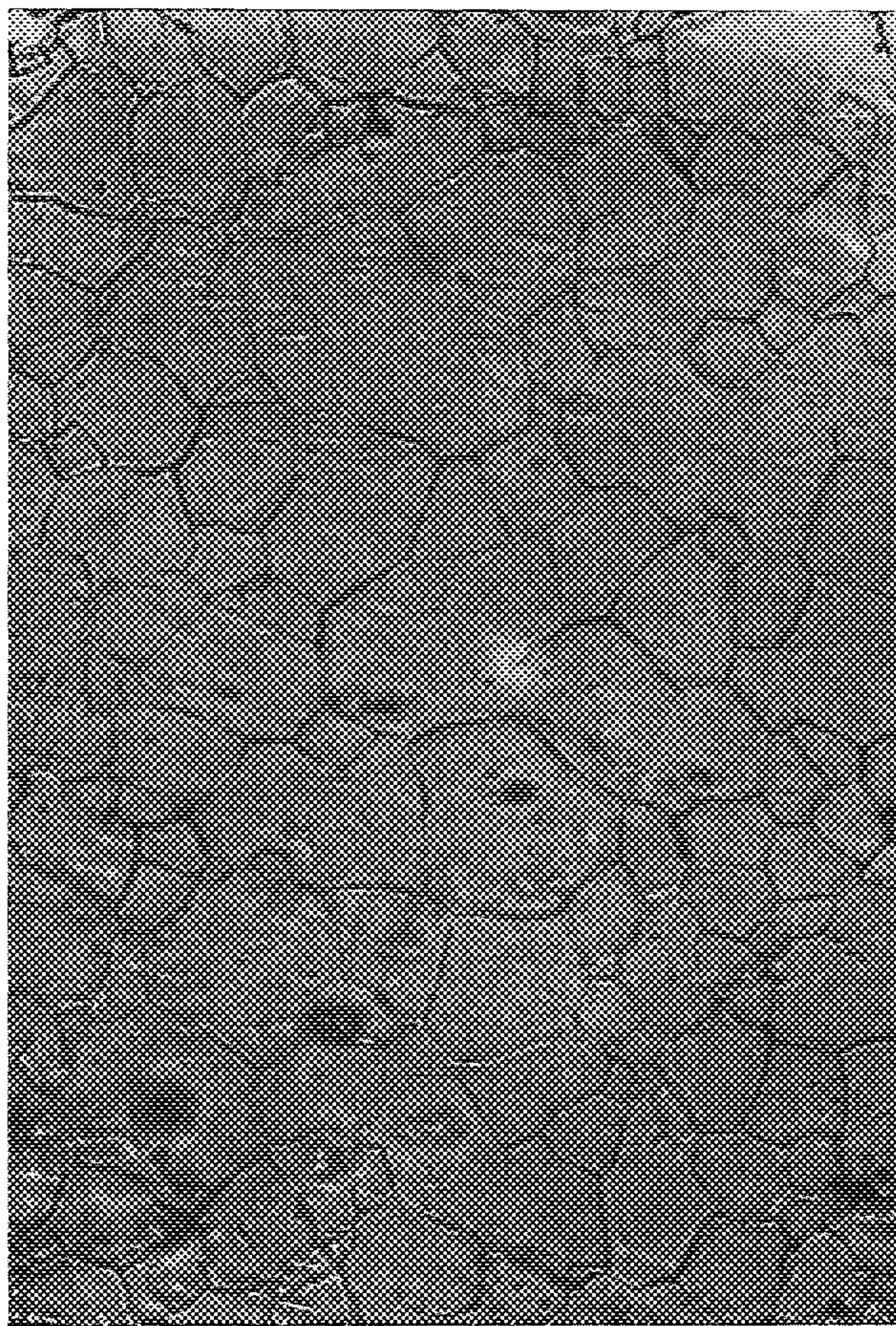


Fig. 3. — Nickel électrolytique de départ.
La taille de grain varie de 40 à 60 μm (G × 200).

Nous avons alors suivi l'évolution de la température de recristallisation en fonction du nombre de passages de zone fondue. Après six passages sur le métal de départ, en atmosphère d'argon commercial, on obtient 430°C en tête du barreau. Six passages supplémentaires avec circulation d'hydrogène pur et sec abaissent cette température à 390°C puis à 370°C après 10 nouveaux passages, ceci toujours en tête de barreau. La figure 1

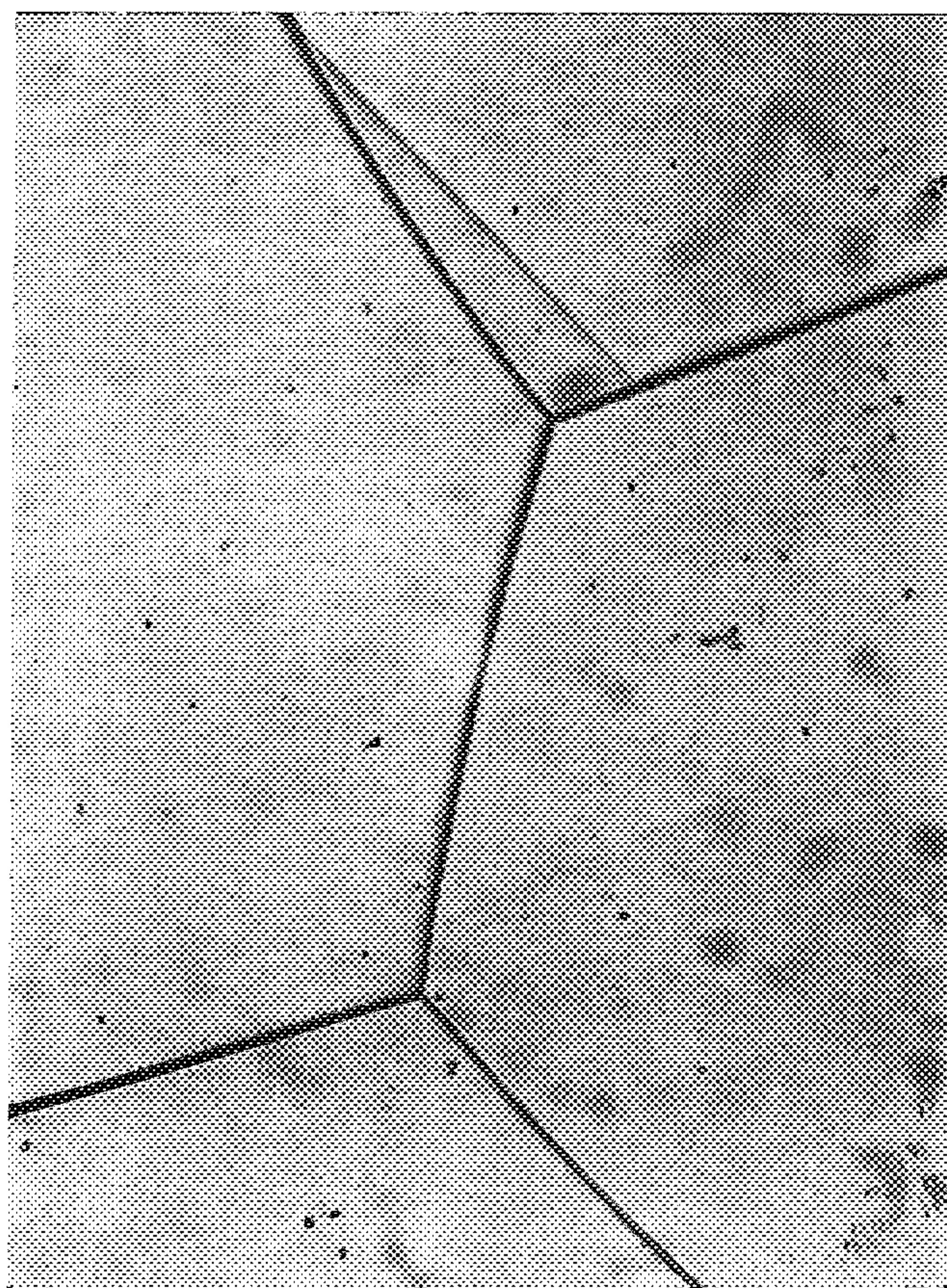


Fig. 4. — Nickel de zone fondue (22 passages.)
La taille du grain est de l'ordre de 400 μm (G × 200).

rassemble les courbes de variation de la microdureté, relatives à trois nuances de nickel, en fonction de la température de recuit d'éprouvettes initialement écrouies de 95 %.

De plus, pour le dernier barreau, c'est-à-dire après 22 passages de zone fondue, on constate que la température de recristallisation s'élève à 470°C en queue du barreau. Ceci est une conséquence du processus de purification par zone fondue, qui conduit, en général, à l'enrichissement en impuretés de la queue du barreau. La figure 2, relative aux variations de la dureté d'échantillons prélevés en diverses régions du barreau résume ces observations.

L'étude micrographique correspondante nous a permis de constater que la purification du métal se traduit par l'augmentation de la taille des grains et par le perfectionnement de la structure du métal recristallisé : les micrographies des figures 3 et 4 montrent l'aspect, après recuit sous vide à 950°C d'éprouvettes de nickel de départ et de nickel purifié par 22 passages de zone fondue.

En résumé, l'abaissement de la température de recristallisation, critère de pureté du métal, traduit l'effet de la purification par zone fondue sous courant d'hydrogène. On constate :

1° la chute de cette température, de 600 à 370°C, quand on passe du métal électrolytique au métal de zone fondue (22 passages);

2° l'écart de 100°C seulement entre les valeurs de la température de recristallisation en tête et en queue d'un même lingot; ceci incite à penser qu'une partie de la purification est due à la fusion sous hydrogène et à la volatilisation de certaines impuretés à haute température.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) J. TALBOT, PH. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude des structures formées après écrouissage par traction du fer de haute pureté.* Note (*) de M. **Paul Morgand**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par microscopie électronique en transmission, nous avons étudié les structures formées au cours de l'écrouissage par traction du fer de zone fondue. Nous montrons ainsi la formation progressive d'une structure cellulaire à l'intérieur des cristaux et les modifications correspondantes dans la forme des joints de grains. L'influence de la taille des grains dans un tel phénomène est envisagée.

Nous décrirons dans cette Note les structures obtenues après allongement par traction d'éprouvettes de fer de haute pureté; la structure écrouie étant observée par microscopie électronique en transmission.

Le métal utilisé est un fer électrolytique purifié par zone fondue sous hydrogène [1]. Deux tailles de grains très différentes ont été étudiées : la première de 1/100 de millimètre carré, la seconde de l'ordre du centimètre carré. La technique utilisée pour obtenir de telles tailles de grains a déjà été décrite dans une Note précédente [2]. Quelle que soit leur taille de grains, toutes nos éprouvettes avaient la même épaisseur, soit 6/100 de millimètre. Après allongement, elles sont amincies électrolytiquement, puis observées dans le microscope électronique.

L'état recuit, avant tout écrouissage, se caractérise par une densité très faible de dislocations (micrographie n° 1). Au début de la déformation les dislocations ne sont pas réparties uniformément dans la masse du métal. Elles apparaissent groupées en paquets. La micrographie n° 2 nous montre un fer de zone fondue à gros grains écroui de 1 %. On remarque sur cette micrographie les phases successives de la formation de grandes boucles à partir de dislocations freinées en un point dans leur marche. L'origine du point d'ancrage est mal connue. Il est possible qu'une dislocation vis acquière, après glissement croisé, un segment coin qui gêne son mouvement [3]. Cela expliquerait pourquoi certaines boucles présentent une orientation commune. Lorsque la déformation augmente, les paquets de dislocations s'allongent et tendent à former des parois. La micrographie n° 3 représente l'une de ces parois en formation. A mesure que l'écrouissage s'accroît, ces parois deviennent plus longues et plus nettes et délimitent des blocs d'écrouissage. Après un allongement de 16 % la désorientation entre blocs est de l'ordre du degré. Cette structure cellulaire subsiste jusqu'à des déformations proches de la rupture [4].

Explication des figures.

Fig. 1. — Fer de zone fondue avant allongement. Taille des grains : 1/100 de millimètre carré (G × 9 500).

Fig. 2. — Fer de zone fondue écroui de 1 %. Taille des grains : 1 cm^2 (G × 14 000).

Fig. 3. — Fer de zone fondue écroui de 4 %. Taille des grains : 1/100 de millimètre carré (G × 36 000).

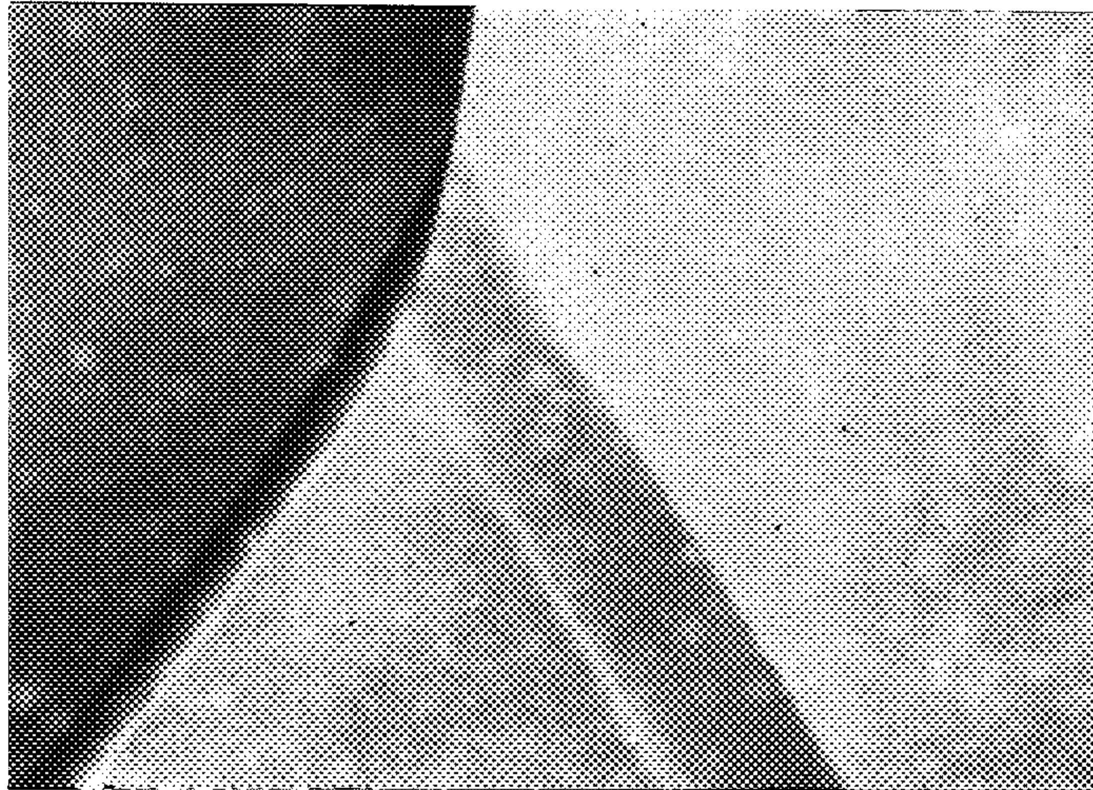


Fig. 1.

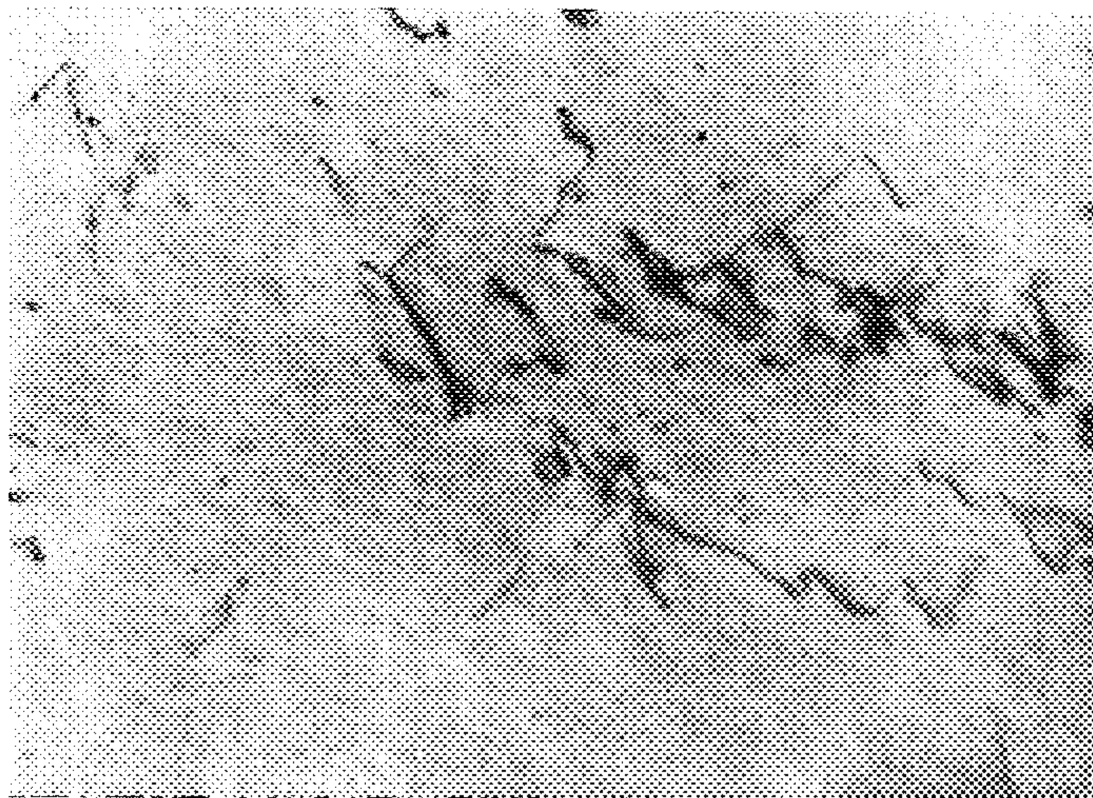


Fig. 2.

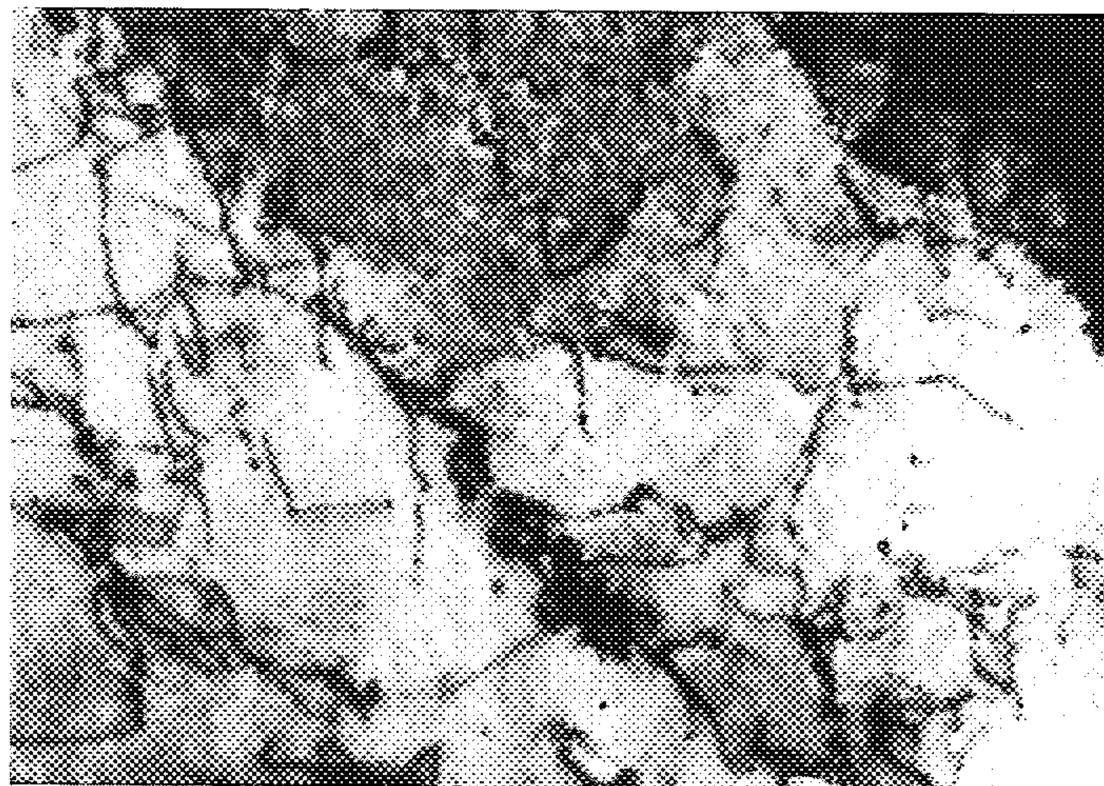


Fig. 3.

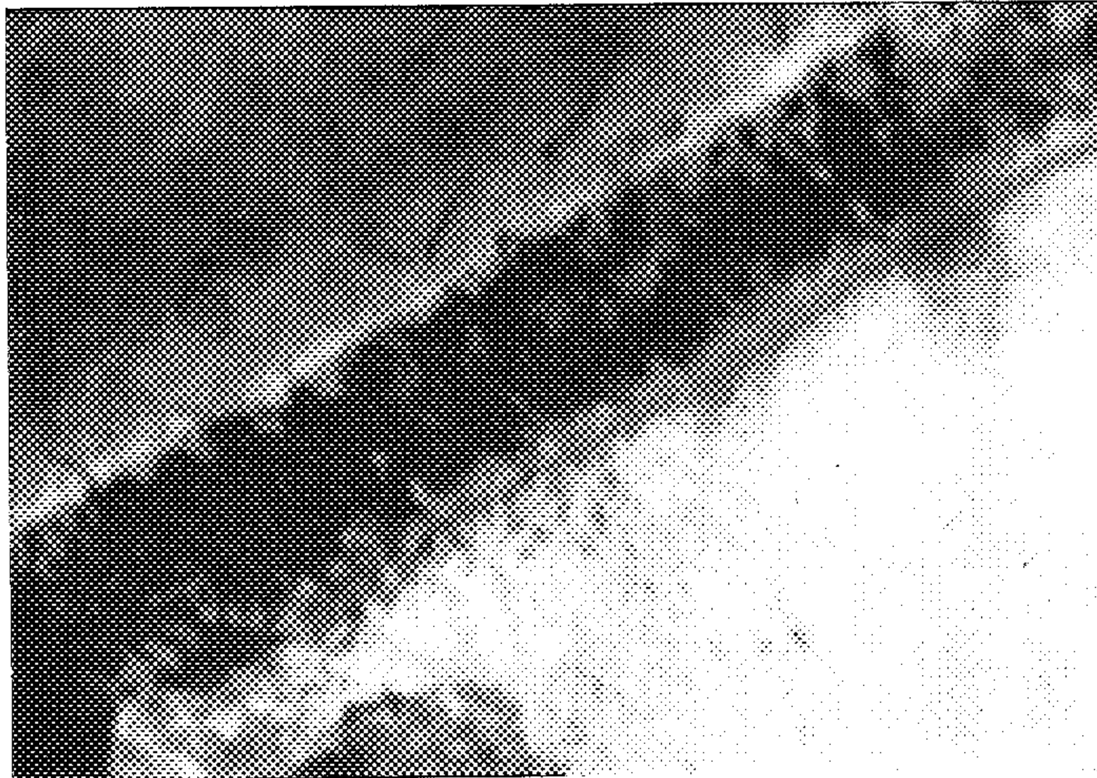


Fig. 4.

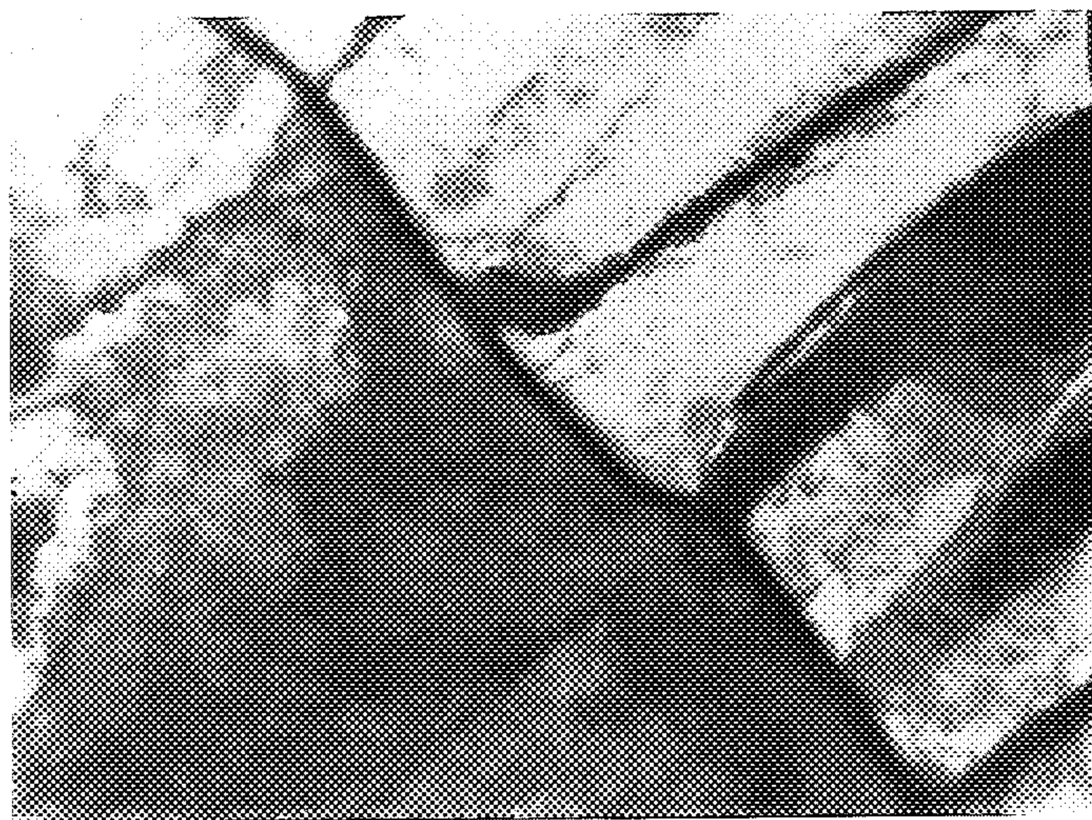


Fig. 5.

Fig. 4. — Fer de zone fondue écroui de 4 %. Taille des grains : 1/100 de millimètre carré (G × 45 000).

Fig. 5. — Fer de zone fondue écroui de 16 %. Taille des grains : 1/100 de millimètre carré (G × 9 500).

Dans l'état recuit, avant tout écrouissage, les joints sont nets, rectilignes et transparents s'ils sont suffisamment inclinés sur le plan de la feuille mince (micrographie n° 1). Dès le début de la déformation, ils perdent leur transparence et prennent un aspect tacheté caractéristique. Souvent des dislocations semblent en émerger. La micrographie n° 4 représente un joint dans un fer de zone fondue à petits grains, c'est-à-dire comportant environ 100 grains/mm², écroui de 4 %. La différence d'aspect est frappante avec le joint de la micrographie n° 1 qui est situé dans une matrice recristallisée. Après un écrouissage proche de la rupture les anciens joints de grains sont toujours visibles. A l'échelle du microscrope électronique, leur tracé n'est plus rectiligne mais affecté de nombreux changements de directions (micrographie n° 5).

Nous avons cherché à voir si ces modifications de structure en fonction de l'écrouissage dépendaient de la taille des grains. Qualitativement, la description faite plus haut reste valable quelle que soit cette taille des grains. Cependant, la densité de dislocations d'un échantillon à petits grains est plus grande que celle d'un échantillon à gros grains ayant subi un même écrouissage par traction. Dans un échantillon à petits grains, la structure cellulaire est atteinte avec un allongement inférieur à celui qui serait nécessaire dans le cas d'un échantillon à plus gros grains. C'est ainsi qu'un échantillon à grains de l'ordre du centimètre carré écroui de 8 % a une structure comparable à celle d'un échantillon comportant environ 100 grains/mm² et écroui de 4 %. Cette influence de la taille des grains sur la déformation intime du métal a déjà été notée ([3]). Nous avons montré précédemment ([2]) que plus les cristaux sont gros, plus la tendance au glissement facile s'accroît. Cette remarque peut rendre compte des différences de structures observées dans deux éprouvettes de tailles de grains différentes allongées de façon identique.

En résumé, nous avons décrit les modifications intervenant à l'intérieur des cristaux et dans les joints de grains du fer de haute pureté au cours de l'écrouissage par traction. Nous avons montré l'influence de la taille des grains qui peut accélérer ou ralentir cette évolution vers la formation des cellules.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

([1]) J. TALBOT, PH. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.
([2]) P. MORGAND, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1106.
([3]) A. S. KEH et S. WEISSMANN, U. S. S. Report n° 948.
([4]) P. MORGAND, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2578.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Mesure de la viscosité du fer, du cobalt et du nickel.* Note de M. **Gilbert Cavalier**, présentée par M. Georges Chaudron.

La viscosité du fer, du cobalt et du nickel a été mesurée avec un appareil décrit dans une Note précédente basé sur la mesure du décrément logarithmique d'un pendule de torsion. Quelques modifications de détail ont été apportées à l'appareillage. Les valeurs trouvées sont assez voisines pour les trois éléments. Au point de fusion on trouve respectivement : pour le fer, 4,95 cp; nickel, 5,05 cp; cobalt, 4,18 cp.

A la suite du travail ayant fait l'objet d'une Note précédente [1] les mesures ont été reprises avec des données plus précises concernant, d'une part, la densité du fer, du nickel et du cobalt qui ont été mesurées depuis lors [2] et, d'autre part, les corrections à adopter pour tracer la courbe d'étalonnage. En effet, nous avons été conduit à considérer les valeurs de la viscosité du cuivre données dans la référence 3 de la Note précédente comme étant erronées, les auteurs ne tenant pas compte dans leurs calculs de la variation du décrément à vide, en fonction de la température. Seules, ont donc été prises en considération, pour tracer la courbe d'étalonnage, les valeurs obtenues des mesures sur les liquides à température ambiante et de l'étain dans un domaine de température compris entre 330 et 545°C. Dans ce domaine de température, les courbes tracées, d'après les valeurs données par tous les auteurs, se superposent de façon à peu près parfaite (écart inférieur à 0,002 P).

La difficulté de trouver des creusets dont le diamètre est compris entre des limites étroites nous a amené à rectifier tous les creusets d'une façon systématique. L'usinage est effectué à l'aide d'une meule diamant qui permet d'amener le diamètre à une valeur de 26,6 mm avec une précision de $\pm$ 0,01 mm. Afin de ne pas superposer au phénomène de viscosité l'effet des courants de convection dans le métal, on a adopté un système de régulation efficace de la température. On met à profit la variation importante du coefficient de température de la résistivité de l'élément chauffant du four (molybdène) pour déplacer l'équilibrage d'un pont de Wheatstone dans lequel l'élément chauffant se trouve inséré [3].

De nouvelles mesures ont été effectuées sur des échantillons de fer de grande pureté (tableau I).

Analyse moyenne des échantillons de fer après purification.

C	0,001	Ni	0,004 à 0,014
N_2	0,0005	Si	0,001
S_2	0,002	Al	0,002
O_2	0,002	Cu	0,0003
Co	Traces	Cr	Traces

Ces mesures ont produit des valeurs qui sont plus éloignées de celles de R. N. Barfield et J. A. Kitchener mais qui, par contre, sont en bon

accord avec celles tirées de travaux plus récents ([1]). On trouvera rassemblés sur la figure 1 les résultats acquis par le présent travail et ceux tirés des travaux de M. Thiele ([4]). Des mesures dans le domaine surfondu ont pu

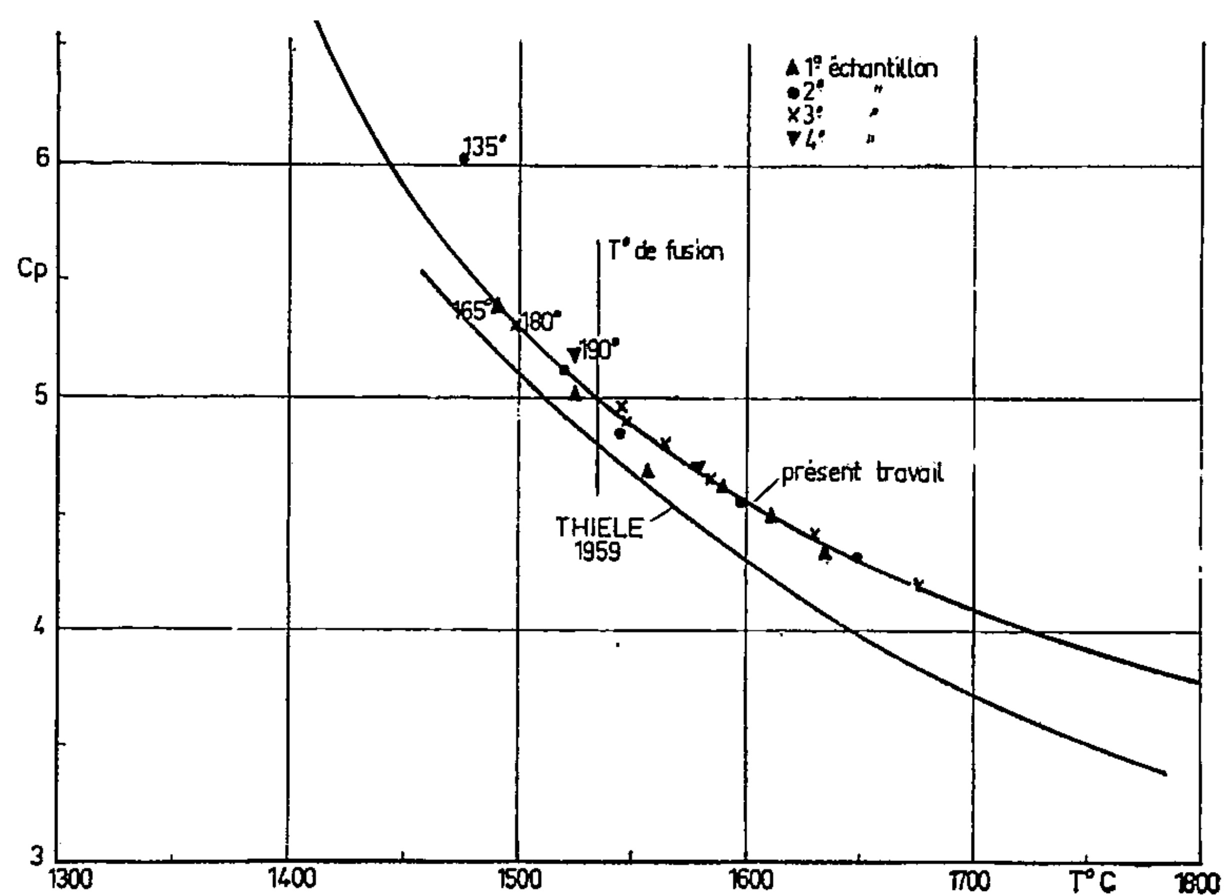


Fig. 1.

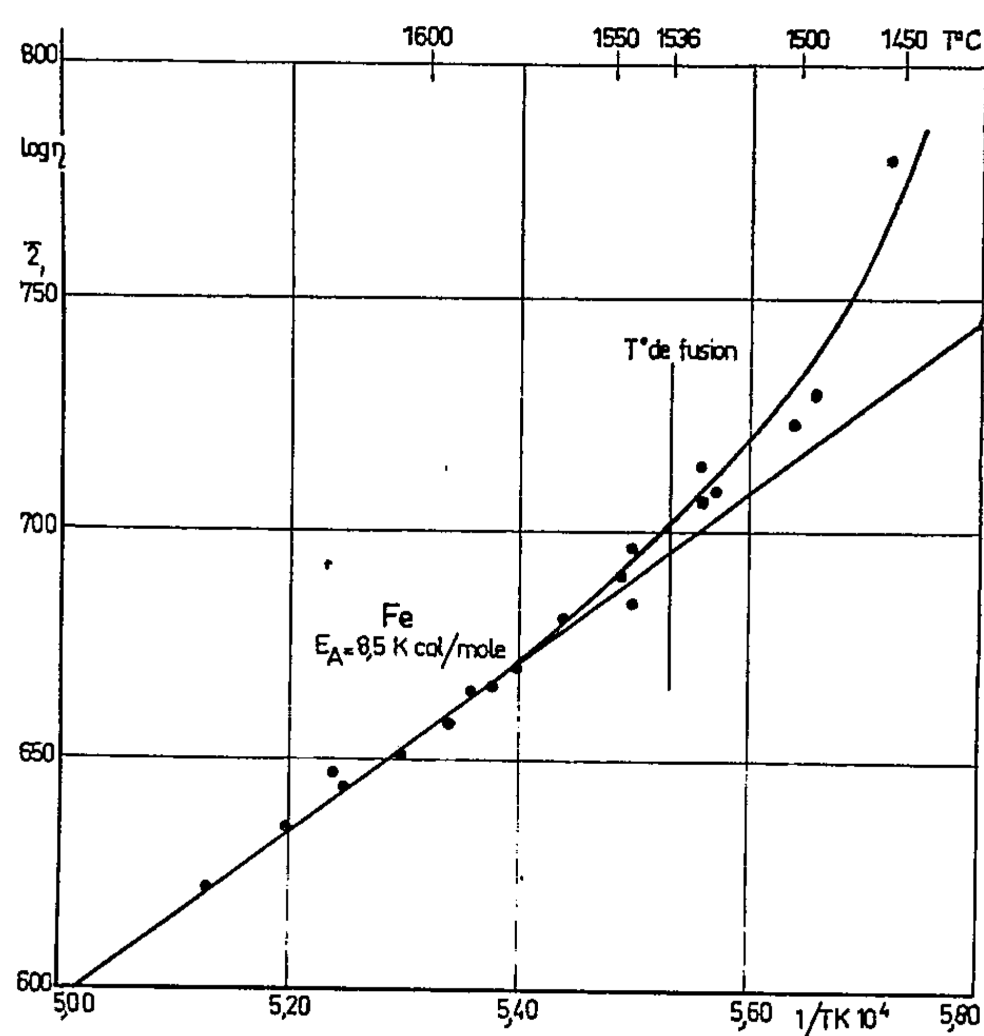


Fig. 2.

encore être faites. La surfusion maximale observée lors de ces essais fut de 190°C. Le temps pendant lequel dure la surfusion peut être très long (on a pu enregistrer jusqu'à 20 h). La disparité qui existe entre les points obtenus de part et d'autre du point de fusion n'apparaît que si l'on porte

les valeurs de log η en fonction de 1/TK. Dans le domaine liquide normal, ces valeurs permettent de vérifier la loi d'Arrhenius, mais dans le domaine surfondu on observe, en général, une déviation d'autant plus grande

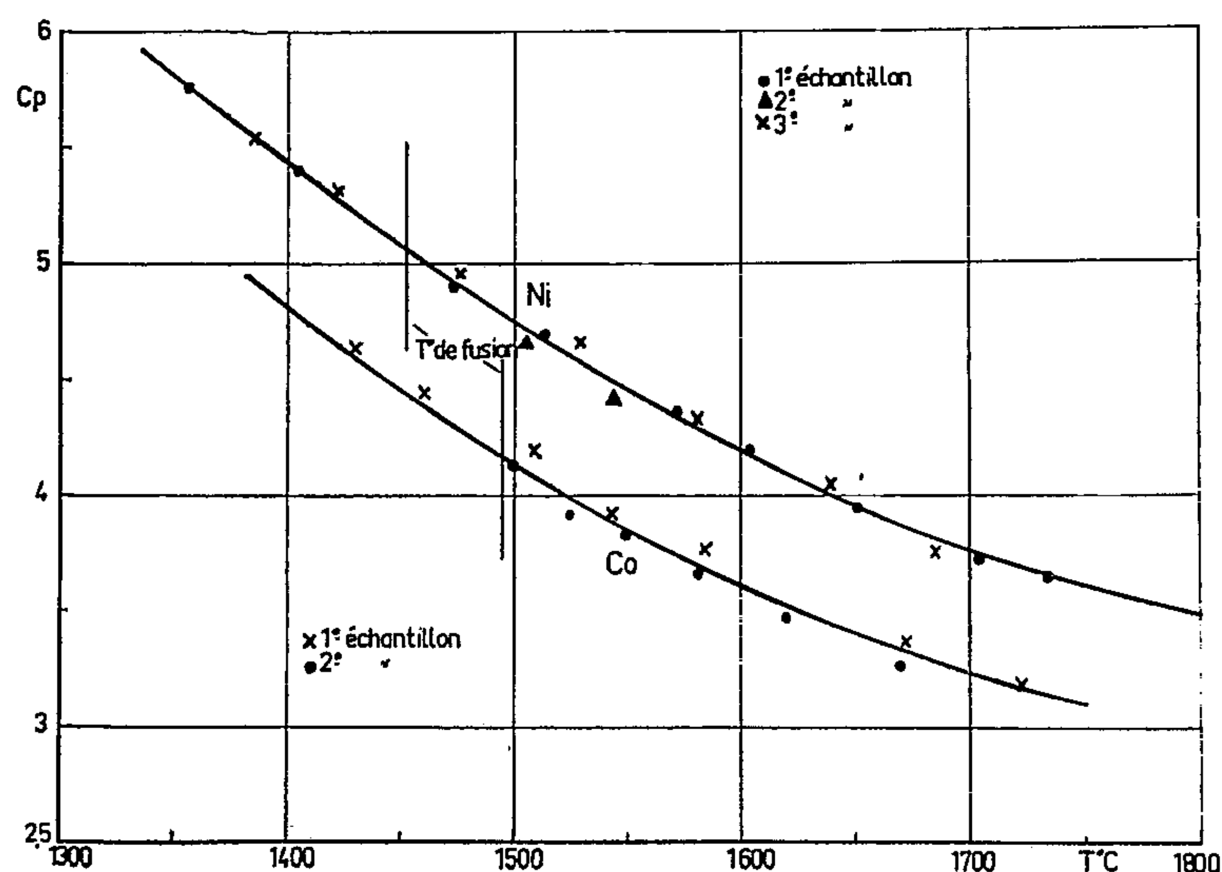


Fig. 3.

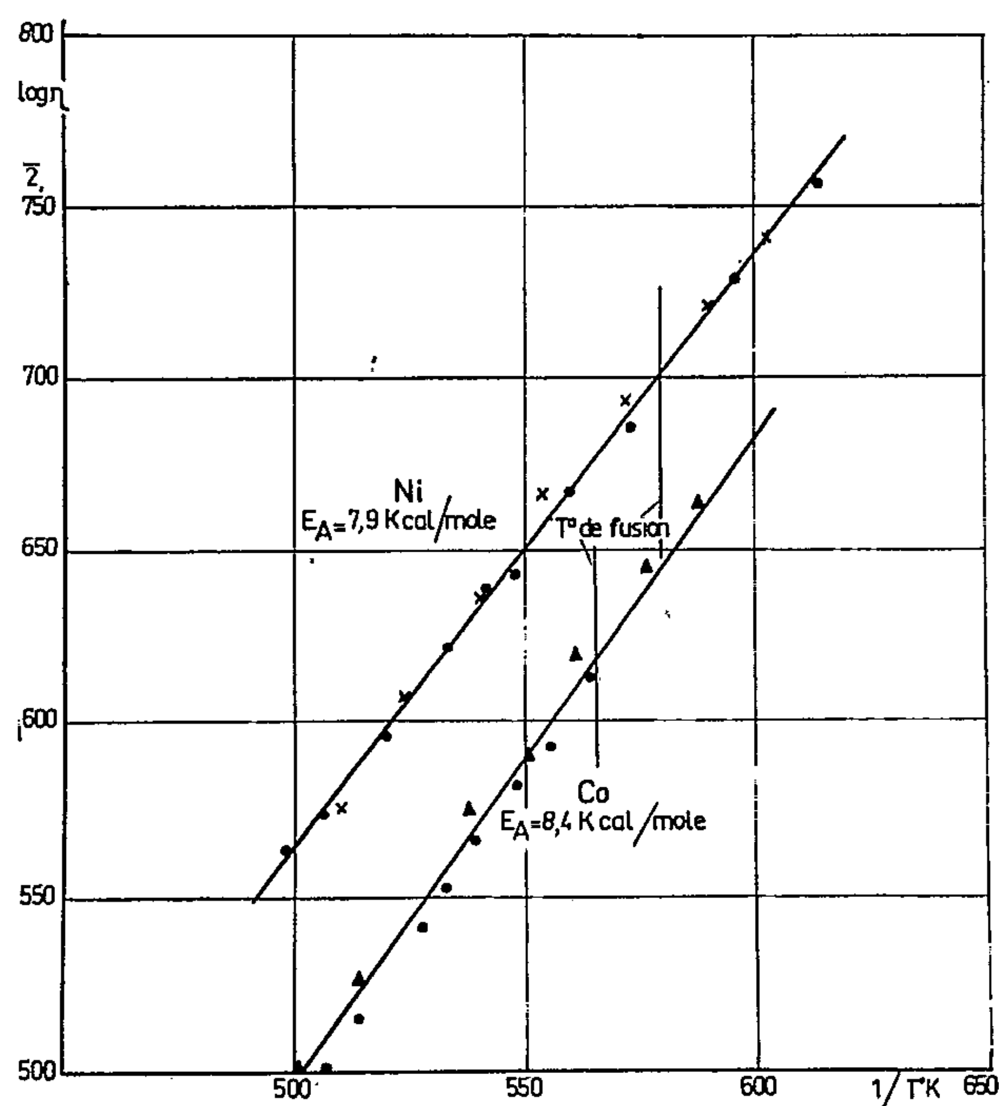


Fig. 4.

que la surfusion est plus importante. La mesure en continu du décrément permet d'affirmer que le métal est parfaitement liquide et ne contient aucun cristal dû à un commencement de solidification. L'énergie d'activation déduite des mesures effectuées à l'état liquide normal

est de 8,5 kcal/mole (*fig.* 2). On a également effectué des mesures sur le nickel et le cobalt. Les valeurs déduites de ces mesures ont permis de tracer les courbes de la figure 3.

Pour le nickel et le cobalt, on observe des surfusions qui sont, dans l'ensemble, encore plus importantes que pour le fer (Ni, 240°C; Co, 186°C). La régularité avec laquelle se produisent ces surfusions est telle qu'il nous a été impossible de voir le nickel se solidifier à sa température normale de fusion. Avec ces deux métaux, on n'observe pas de déviation entre les points obtenus au-dessus de la température de fusion et ceux obtenus pendant la surfusion. La figure 4 montre les droites qu'on peut obtenir à partir de ces mesures. L'énergie d'activation est respectivement : Ni, 7,9; Co, 8,4.

Viscosité du fer, du cobalt et du nickel.

T°C.	Fer.	Cobalt.	Nickel.
1350	–	–	5,80
1400	–	–	5,43
1450	–	4,46	5,07
1455	–	–	5,05
1495	–	4,18	–
1500	5,28	4,14	4,75
1536	4,95	–	–
1550	4,87	3,85	4,45
1600	4,54	3,61	4,19
1650	4,30	3,40	3,95
1700	4,10	3,20	3,76
1750	3,92	3,03	–

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) G. CAVALIER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2608.
(2) L. D. LUCAS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1850.
(3) G. CAVALIER, *Électronique industrielle*, 20, 1958, p. 44.
(4) M. THIELE, *Dissertation Technischen Universität Institut für Metallhüttenkunde*, Berlin, 1958.
(5) MC LAUGHIN et A. R. UBBEHOLDE, *Trans. Farad. Soc.*, 1958, p. 1804.
(6) MC LAUGHIN et A. R. UBBEHOLDE, *Trans. Farad. Soc.*, 1960, p. 988.

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de certaines impuretés sur la nature et les propriétés du phosphate tricalcique précipité.* Note (*) de MM. **Jacques Leroux**, **Torabali Baratali** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lorsqu'on précipite le phosphate tricalcique en présence d'ions Fe^{++}, Mg^{++}, on observe, soit la formation de phosphate tricalcique hydraté, hexagonal, soit la formation de phosphate tricalcique anhydre β, rhomboédrique : la nature du phosphate obtenu dépend du pH auquel s'est achevée la précipitation, et de la proportion d'ions étrangers présents.

On sait que le phosphate tricalcique hydraté $[Ca_3(PO_4)_2]_3$, 1/2 H_2O, présente une faible solubilité dans une solution aqueuse de citrate d'ammonium alcalin (ce test permet d'apprécier les propriétés fertilisantes d'un engrais phosphaté). Au contraire, le phosphate tricalcique anhydre β, $Ca_3(PO_4)_2$, qu'on obtient généralement par chauffage à 800° du composé précédent, est très soluble dans ce réactif.

Mais Andrès et coll. [1] ont montré qu'il est possible de préparer par précipitation, un phosphate tricalcique soluble dans le citrate d'ammonium alcalin : ce résultat a été obtenu en neutralisant, par l'ammoniac, une solution de phosphate monocalcique qui contient de petites quantités d'un ion étranger, tel que l'ion Mg^{++} ou Fe^{++}. D'après Hayek et coll. [2], il se forme dans ces conditions du phosphate tricalcique anhydre β.

Nous avons entrepris une étude du mode d'action de ces deux impuretés. Le phosphate tricalcique a été préparé, soit par la méthode d'Andrès [1], soit par double décomposition entre des solutions de phosphate disodique et de chlorure de calcium, en présence d'ammoniaque, suivant la méthode de Wallaeys [3]. Dans ce dernier cas, l'ion étranger était introduit sous forme de chlorure dans la solution de chlorure de calcium, et cette solution était versée dans la solution de phosphate.

Nous avons constaté, par diffraction des rayons X, que les précipités peuvent être constitués de phosphate tricalcique hydraté, de phosphate tricalcique anhydre β, ou d'un mélange de ces deux phases : la nature du précipité obtenu dépend essentiellement du pH auquel s'est achevée la précipitation, et de la proportion d'impuretés présentes : on voit, sur le tableau, comment varie la constitution des précipités obtenus par double décomposition, en fonction de la quantité d'ammoniaque ajoutée, et en présence de 8 ions Mg^{++} pour 100 ions Ca^{++}.

Ces résultats montrent que le phosphate tricalcique anhydre β, exempt d'autres phases, se forme en présence d'une quantité bien déterminée d'ammoniaque : le pH du milieu, après précipitation, est alors égal à 6,95. Si le pH final est supérieur on obtient du phosphate tricalcique hydraté. Nous avons obtenu le même résultat en précipitant le phosphate par neutralisation suivant la méthode d'Andrès.

Volume de solution (ml)				
de Na_2HPO_4 (0,4748 M).	de $CaCl_2$ (0,8166 M).	de $MgCl_2$ (0,8152 M).	ammoniacale ($d = 0,925$).	Précipité obtenu.
150	75	5,25	2,6	PBH (*) PTA
»	»	»	2,7	PTA
»	»	»	2,8	PTA PTH
»	»	»	3	PTH

(*) PBH : Phosphate bicalcique hydraté; PTA : Phosphate tricalcique anhydre β; PTH : Phosphate tricalcique hydraté.

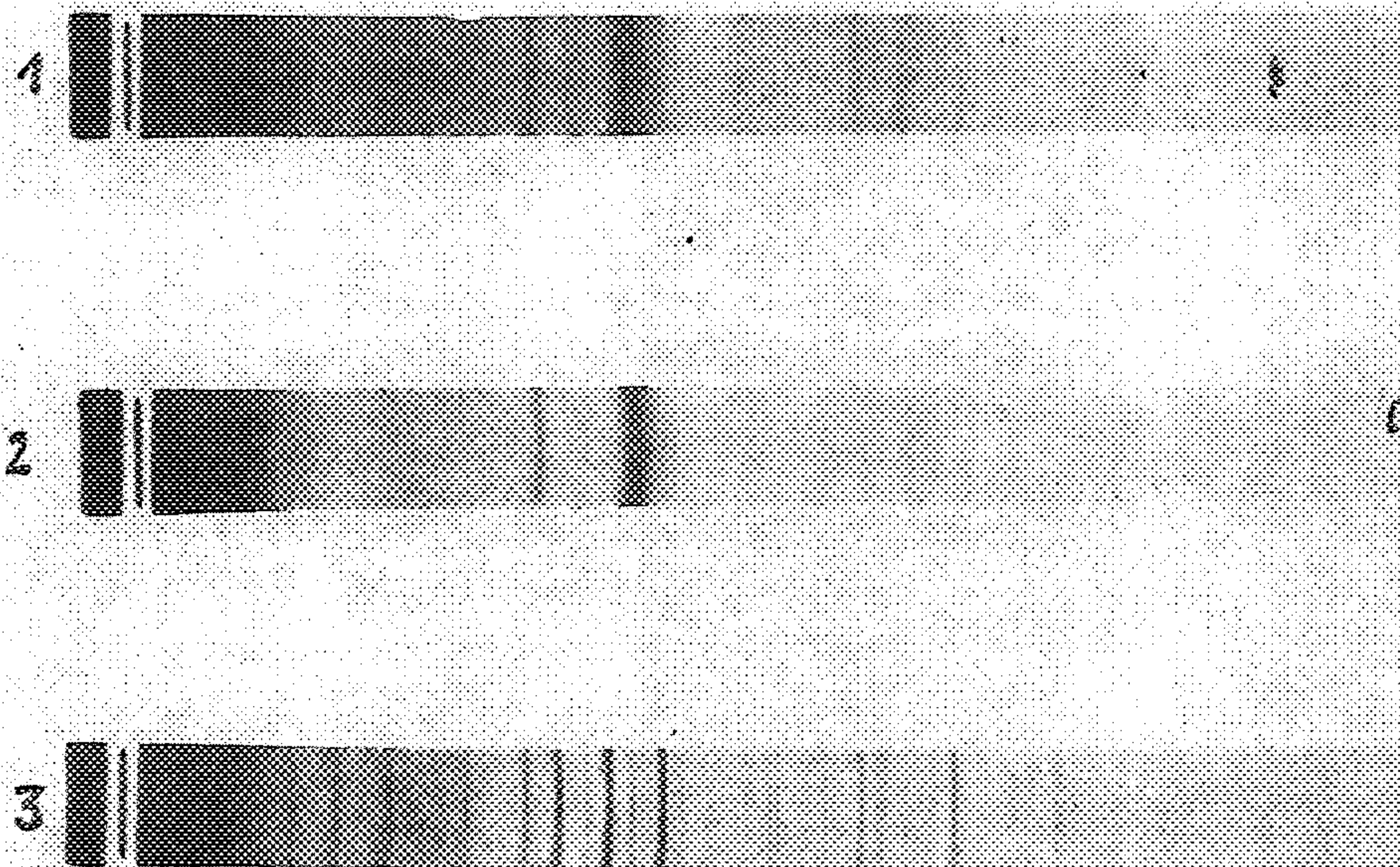


Fig. 1. — Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités de phosphate tricalcique obtenus en présence d'ions Fe^{++}.

1, Phosphate tricalcique hydraté pur; 2, Phosphate tricalcique hydraté précipité en présence de 3 ions Fe^{++} pour 100 ions Ca^{++}; 3, Phosphate tricalcique anhydre précipité en présence de 6 ions Fe^{++} pour 100 ions Ca^{++}.

Dans les conditions de pH optimales, la constitution du précipité varie avec la proportion d'impuretés présentes dans le milieu réactionnel : lorsque cette proportion est inférieure à 4 % d'ions Mg^{++} ou Fe^{++}, le précipité est formé uniquement de phosphate tricalcique hydraté, dans nos conditions expérimentales. Lorsque la proportion d'impureté augmente au-delà de cette valeur, on obtient des mélanges de phosphates tricalciques hydraté et anhydre, puis le phosphate tricalcique anhydre seul (*fig.* 1).

Mais les propriétés du phosphate tricalcique hydraté, obtenu en présence des proportions inférieures d'impuretés, sont modifiées par la présence de celles-ci : en particulier, la proportion d'eau perdue de façon irréversible, vers 700°, lorsque le phosphate tricalcique hydraté se transforme en phosphate anhydre β, diminue lorsque la quantité d'ions Fe^{++} ou Mg^{++} augmente : ce phénomène apparaît sur les courbes de thermopesée de la figure 2.

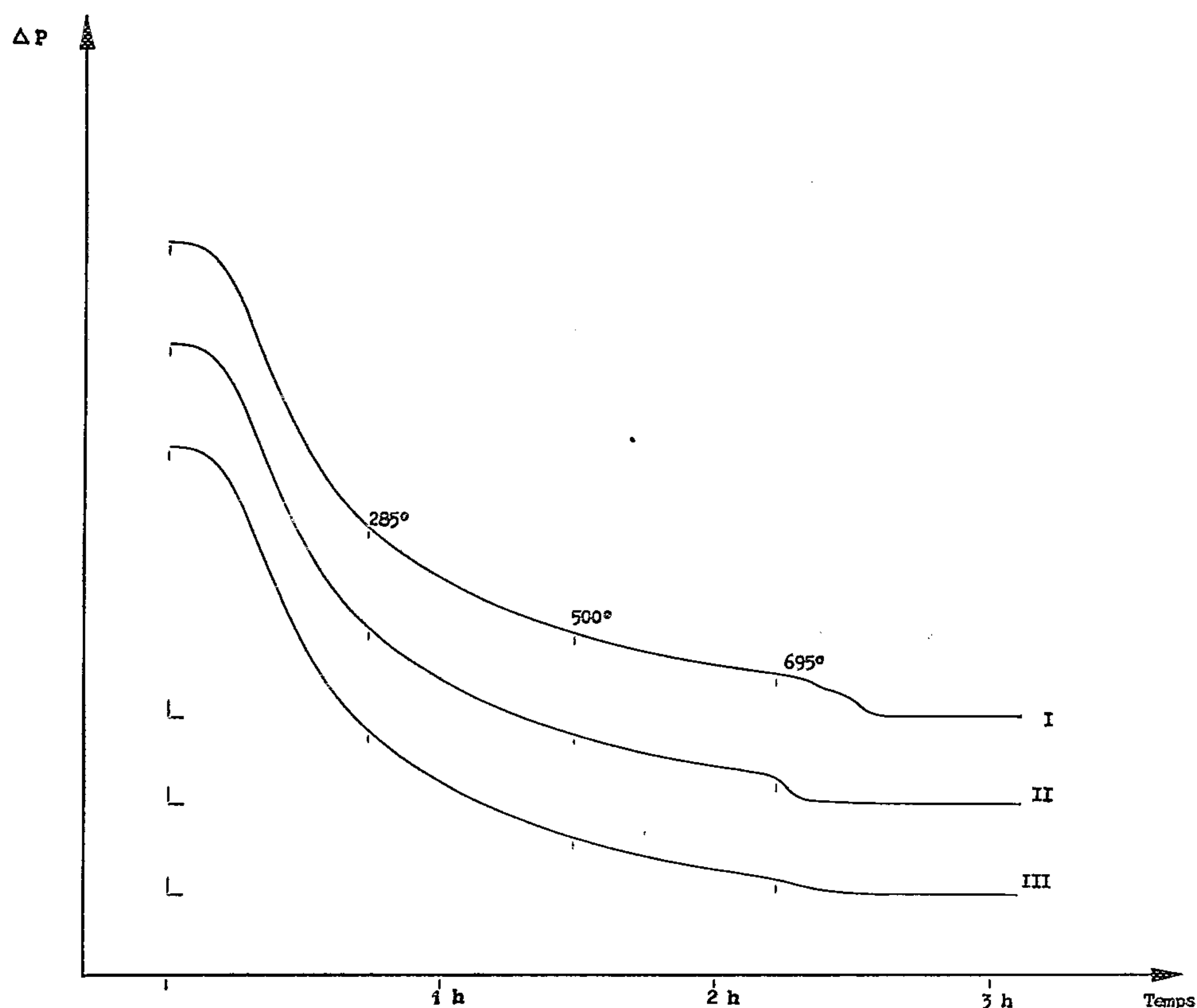


Fig. 2. — Courbes de thermopesée.

I, Phosphate tricalcique hydraté pur; II, Phosphate tricalcique hydraté précipité en présence de 2 ions Mg^{++} pour 100 ions Ca^{++}; III, phosphate tricalcique hydraté précipité en présence de 4 ions Mg^{++} pour 100 ions Ca^{++}.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(¹) L. ANDRÈS, J. IRAGNE et Y. BERQUIN, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2285.

(²) E. HAYEK et H. NEWESELY, *Mh. Chem.*, 89, 1958, p. 88.

(³) R. WALLAEYS et G. CHAUDRON, *Colloque international sur les réactions dans l'état solide*, Paris, Octobre, 1948; *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 808.

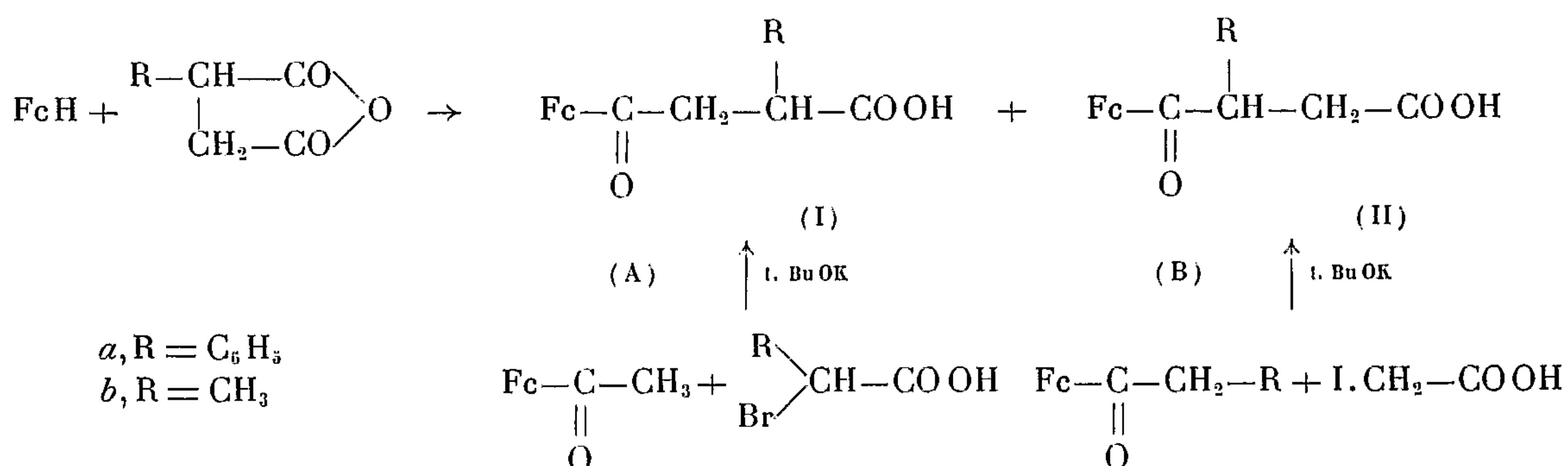
(*École Nationale Supérieure de Chimie, Paris* et *Laboratoires de Chimie générale et minérale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Voie d'accès aux isomères* exo *et* endo *dans la série du ferrocène. Action du ferrocène sur les anhydrides succiniques substitués.* Note (*) de MM. **Jean Tirouflet**, **René Dabard** et **Bernard Gautheron**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation du ferrocène sur les anhydrides α-phényl et α-méthylsuccinique conduit, dans chaque cas, aux deux acides cétones I et II, facilement lactonisables sous leur forme énolique. Par réduction, puis cyclisation de l'acide β-ferrocénoyl β-phénylpropionique, on isole une seule cyclohexanone. Par contre, l'acide α-phényl conduit à deux ferrococyclohexanones isomères I''_{1a} et I''_{2a}. Ce couple constitue le premier exemple connu d'isomères cristallisés *endo-exo* dans la série des molécules « sandwich ».

La stéréospécificité des apports dissymétriques sur la ferrococyclohexanone ou ses dérivés [(1), (2)] n'ont pas permis d'utiliser systématiquement cette méthode pour l'accès aux isomères *endo-exo*. Nous avons cherché une autre voie d'accès par cyclisation des acides ferrocénylbutyriques substitués. On pouvait, en effet, prévoir *a priori* que, même dans l'hypothèse défavorable d'une cyclisation stéréospécifique, l'une quelconque des cétones I''_a pourrait être isomérisable par l'intermédiaire de sa forme énolique. Cet objectif nous a conduit à réaliser tout d'abord la synthèse des acides I et II.

Les acides I_a et II_a : acide β-ferrocénoyl α-phénylpropionique ($C_{20}H_{18}O_3Fe$), F 190° [ester méth. ($C_{21}H_{20}O_3Fe$), F 109°] et acide β-ferrocénoyl β-phénylpropionique ($C_{20}H_{18}O_3Fe$), F 172° [ester méth. ($C_{21}H_{20}O_3Fe$), F 150°] sont obtenus par condensation de l'anhydride phénylsuccinique sur le ferrocène en présence de $AlCl_3$ (3). On les sépare à l'état d'esters méthyliques (diazométhane) par chromatographie sur alumine. Les diverses fractions d'esters sont saponifiées et les acides sont finalement purifiés par cristallisations (éther, éther de pétrole). La structure respective de ces deux acides est établie par identification avec les produits obtenus par synthèse directe selon A et B.

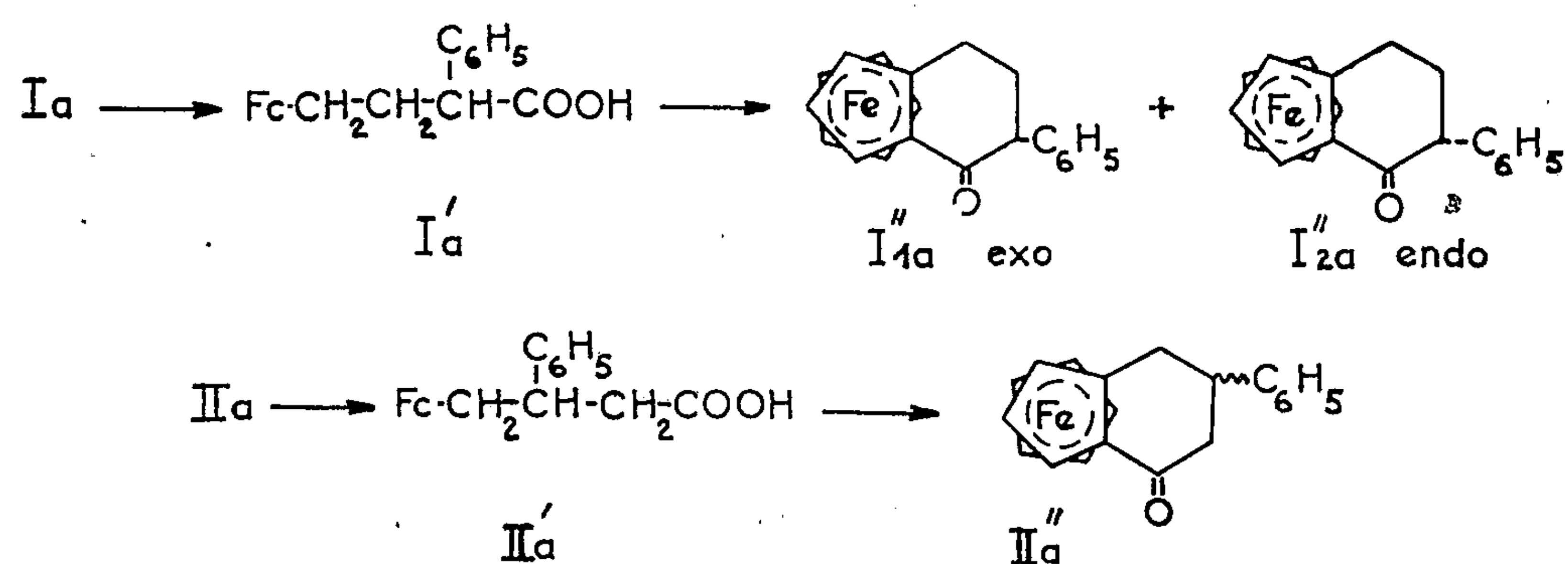


Les acides I_b et II_b s'obtiennent de même au départ de l'anhydride méthylsuccinique ou par synthèse directe selon A ou B : acide β-ferro-

cénoyl α-méthyl propionique I_b ($C_{15}H_{16}O_3Fe$), F 145° et acide β-ferrocénoyl β-méthyl propionique II_b ($C_{15}H_{16}O_3Fe$), F 156°.

Sous l'action des agents déshydratants, I_a et II_a se cyclisent en lactones éthyléniques par l'intermédiaire de leur forme énolique. On obtient le ferrocényl-4 phényl-2 butène-3 olide-4.1 ($C_{20}H_{16}O_2Fe$), F 164° et le ferrocényl-4 phényl-3 butène-3 olide 4.1 ($C_{20}H_{16}O_2Fe$), F 139°.

La réduction de I_a et II_a selon Clemmensen conduit aux acides γ-ferrocényl α-phénylbutyrique I'_a ($C_{20}H_{20}O_2Fe$), F 131° [ester méth. ($C_{21}H_{22}O_2Fe$), F 75°] et γ-ferrocényl β-phénylbutyrique II'_a ($C_{20}H_{20}O_2Fe$), F 118° [ester méth. ($C_{21}H_{22}O_2Fe$), F 51°].



Les ferrococyclohexanones cherchées sont enfin accessibles par cyclisation de I'_a et II'_a avec l'acide polyphosphorique. II'_a conduit à un seul composé F 148°. Les caractéristiques spectrales de ce composé correspondent à celles d'une ferroco-1.2 phényl-5 cyclohexanone-3 ($C_{20}H_{18}OFe$) et non à celles d'une indanone. Par contre, la cyclisation de I'_a donne deux ferroco-1.2 phényl-4 cyclohexanones-3 ($C_{20}H_{18}OFe$), F 154 et 184°. Il est, d'autre part, possible de passer de F 154° à F 184° par action du méthylate de sodium. Ces deux composés doivent correspondre aux deux stéréoisomères I''_{1a} (dérivé *exo*) et I''_{2a} (dérivé *endo*). Nous tentons actuellement de définir les configurations respectives de ces deux composés par des méthodes chimiques et physicochimiques.

De ces différents résultats on peut probablement conclure que la cyclisation des acides I'_a et II'_a est partiellement stéréospécifique. L'obtention des deux cyclohexanones I''_{1a} et I''_{2a} peut en effet apparaître comme une conséquence d'une isomérisation ultérieure du composé favorisé. Cette isomérisation n'est d'ailleurs possible que pour la série I.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) D. S. Trifan et R. Bacskai, *Tetrahedron Letters*, 13, 1960, p. 1.
(2) J. Boichard et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1337.
(3) R. Dabard et B. Gautheron, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2014.

(*Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la découverte d'Ammonites pyriteuses argoviennes dans les marnes à* Belemnites royerianus *de la région de Joux-la-Ville (Yonne).* Note (*) de Mme **Françoise Megnien**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au cours d'une tournée, faite en été 1962, pour l'étude du Jurassique supérieur, j'ai eu la chance de rencontrer un gisement assez important de petites Ammonites pyriteuses, plates, carénées, typiquement argoviennes, dans des marnes qui jusqu'à présent ne semblaient devoir renfermer que des exemplaires de *Belemnites royerianus* d'Orb. et attribuées au Rauracien.

Ignorées lors de la parution de la première édition de la carte géologique d'Avallon, ces marnes ont ensuite été reconnues et signalées par Mlle S. Gillet (1), lorsqu'elle effectua les levés pour la seconde édition qui parut en 1932. Elle a relevé la présence de ces marnes dans la région s'étendant de Nitry à Jouancy, comprises entre deux niveaux de calcaires lithographiques appartenant au Rauracien.

J'ai effectivement retrouvé ces gisements. Ces marnes, qui sont en fait des calcaires marneux très tendres, se délitant en feuillets, gris très clair, paraissent blanches lorsqu'on les aperçoit de loin. Elles se situent au sommet ou sur les pentes de petites collines, d'où l'aspect en taupinière que leur avait reconnu S. Gillet. Là où elles affleurent, il n'y a pratiquement aucune végétation, aussi leur donne-t-on fréquemment le nom de « terres pourries ». Elles affleurent tout autour de Joux-la-Ville et de Villiers-la-Grange et sont surtout bien visibles près d'Oudun sur les collines qui s'étendent au long de la route menant à Villiers-la-Grange.

Un premier gisement se situe sur une colline, au point $x = 716,30$; $y = 294,36$; nous y trouvons des marnes en plaquettes feuilletées, à cassure conchoïdale, gris clair, surmontées de bancs de calcaires marneux avec nodules fossilifères renfermant des fragments de *Perisphinctes plicatilis* Sow., *Pholadomya canaliculata* Agas. et ce qui me semble être des empreintes d'ailes d'Insectes. Dans les marnes, j'ai recueilli une Ammonite pyriteuse : *Ochetoceras arolicum* Oppel., ainsi que deux Gastéropodes : *Alaria bernensis* de Loriol et *Cerithium rinaldi* Etallon.

A la base de cette colline, soit 15 m plus bas, se trouve une petite carrière de calcaire lithographique, compact, gris clair, parsemé de points de calcite, considéré comme rauracien, montrant bien la position stratigraphique de nos marnes comprises entre deux formations de calcaires lithographiques.

A la même altitude, plus à l'Est ($x = 717,25$; $y = 294,63$) se trouve un autre gisement de fossiles pyriteux, mais beaucoup plus riche, puisque j'y ai récolté 54 exemplaires d'*Ochetroceras arolicum* Oppel, cinq exemplaires de *Peltoceras bicristatum* (= *bimammatum*) Ras., et plusieurs

exemplaires de *Perisphinctes birmendorfensis*, *Perisphinctes plicatilis* Sow., *Phylloceras* cf. *isotypum* Ben., *Dysaster granulosus* Gold., *Cerithium rinaldi* Etal., *Alaria bernensis* de Lor. Mêlés à ces fossiles, on trouve de minces plaquettes blanches de gypse et de nombreux rognons pyriteux.

Toujours au long de la même colline, ces marnes se montrent en un troisième point ($x = 717,80$; $y = 295,35$). Mais ce gisement ne m'a fourni que deux exemplaires d'*Ochetoceras arolicum* Opp. et quelques rognons pyriteux.

Un quatrième point se situe au pied d'une autre colline au Nord-Est ($x = 717,88$; $y = 296,15$). Là, ces mêmes marnes m'ont fourni un exemplaire de *Belemnites royerianus* d'Orb., mais il n'y a aucune Ammonite; seulement quelques rognons pyriteux et des plaquettes de gypse. Au sommet apparaissent des bancs de calcaires marneux avec rognons, alors que plus bas une petite carrière permet de retrouver le calcaire lithographique gris, sans joints marneux, à points de calcite.

Jusqu'à présent, ces calcaires lithographiques compacts, avec ou sans points calciteux, avec ou sans feuillets marneux, plus couramment connus sous le nom de « calcaire de Vermenton », ont été considérés comme d'âge rauracien. Par suite, les marnes comprises entre ces calcaires et dont l'épaisseur atteint au maximum 20 m étaient attribuées au Rauracien, ceci paraissant confirmé par la présence de *Belemnites royerianus* d'Orb., espèce commune dans la zone à *Peltoceras bicristatum*.

L'abondance dans ces marnes d'*Ochetoceras arolicum* Opp., espèce de la zone à *Ochetoceras canaliculatum*, les date de l'Argovien. Par ailleurs, cette espèce est ici associée à *Peltoceras bicristatum* Ras., type de l'étage rauracien.

Cette coexistence de deux espèces typiques l'une de l'Argovien et l'autre du Rauracien semblerait anormale, si cette découverte ne venait apporter la confirmation de ce que de nombreux géologues (²) affirment depuis quelques années, à savoir que l'Argovien et le Rauracien ne sont qu'un même et seul étage, le Rauracien ne représentant qu'un faciès latéral de l'Argovien.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(¹) S. GILLET, *Notice de la Carte géologique d'Avallon*, 1932.

(²) L. BEAUVAIS, *Étude stratigraphique et paléontologique des formations à madréporaires du Jurassique supérieur du Jura et de l'Est du bassin de Paris* (*Thèse*, 1962); M. ZIEGLER et R. TRUMPY, *Sur les relations lithostratigraphiques entre le Rauracien-type et l'Argovien-type* (*Colloque du Jurassique*, 1962).

(*Laboratoire de Géologie historique de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge de la série salifère de Namakab en Afghanistan.* Note (*) de M. Guy Mennessier, présentée par M. Pierre Pruvost.

La présence d'*Ahrdorffia corbariensis* Alloiteau (chirotype), Cœlentéré du Coniacien inférieur des Corbières méridionales, dans la série salifère de Namakab en Afghanistan, y montre l'existence du Coniacien. Par comparaison avec les régions voisines, la série de Namakab doit s'étendre du Cénomanien-Turonien au Sénonien inférieur et représenter un faciès de bordure, le long de l'Hindou-Kouch émergé, de la partie supérieure de la série des *couches vertes* du Turkestan afghan.

La province du Kataghan, dans le Nord-Est de l'Afghanistan, est connue de très longue date pour ses gisements de sel gemme, qui font encore l'objet d'une exploitation importante près de Kalafghan. Le sel se montre au cœur d'une demi-douzaine de dômes ou de diapirs, associé à des couches de gypse, d'anhydrite, de marnes et de calcaires.

La série salifère a reçu des noms variés, à savoir : couches à sel du Turkestan et du Badakchan, couches à sel de Khanabad, couches à sels du Kataghan par R. Furon [(1), (2)], et enfin plus récemment, série de Namakab par S. Popol et S. W. Tromp (3). De même, des âges divers lui ont été attribués. Ainsi R. Furon (1), puis H. de Cizancourt (4) l'ont classée dans le Crétacé inférieur; J. Barthoux (5) l'a attribuée au Trias, O. Herbordt (6) et K. Brueckl (7) au Tertiaire, S. Popol et S. W. Tromp au Miocène (3) et enfin R. Furon (2) au Néogène. Ces fluctuations s'expliquent aisément, la série n'ayant jamais été étudiée, sinon rapidement autour de Namakab (3), et les éléments de comparaison étant très fragmentaires et souvent sujets à caution.

En 1960, guidé par M. l'Ingénieur Amadoullah, directeur général des Exploitations salifères, j'ai eu l'occasion de visiter en détail le gisement le plus important, celui de Namakab (littéralement l'*Eau salée*) situé au Sud de Kalafghan, près du village de Tartcha-Khana. La série salifère, profondément entaillée sur plusieurs kilomètres par la vallée de la Dara-é-Namakab, s'y montre en assez bonnes conditions d'observation, en dépit de placages alluviaux et de terrains glissés. Elle apparaît au travers d'assises marno-conglomératiques qu'il faut rapporter à la série continentale pliocène d'Hérat (8) (dans des grès, intercalés au milieu des couches de marnes brunes et de poudingues riches en galets de roches métamorphiques ou de calcaires à Fusulines descendus de l'Hindou-Kouch voisin, on a trouvé les restes d'une tortue indéterminable). Le contact entre les séries de Namakab et d'Hérat semble généralement anormal, les couches de la série d'Hérat se redressant fortement à son voisinage.

Plus précisément, la série salifère forme un vaste dôme de plusieurs kilomètres de diamètre. Le noyau de sel se montre excentré vers l'Ouest, coiffé de débris et de gypse. Le sel est ceinturé par des gypses et des marnes, suivis à leur tour par un mince liséré de calcaire zoogène, épais

d'une dizaine de mètres. A l'extérieur de ce dernier apparaissent enfin des marnes pourpres et vertes, avec du gypse et des bancs de grès. Au Nord du noyau de sel, les couches sont localement renversées à 45°, puis se redressent progressivement tout en conservant un fort pendage.

L'ensemble précédent paraît constituer une série à peu près régulière. Il semble certain que le sel gemme est plus ancien que les couches qui l'enveloppent et, en particulier, que le calcaire zoogène. Or celui-ci m'a fourni quelques fossiles sur le chemin de l'exploitation, qui vient de Tartcha-Khana. A côté de quelques mauvais Gastéropodes et d'un Hexacoralliaire indéterminable se trouvait un Cœlentéré que M. J. Alloiteau a déterminé. Il l'a trouvé identique à *Ahrdorffia corbariensis* Alloiteau (chirotype), forme du Coniacien inférieur des Corbières méridionales, datant ainsi le calcaire zoogène.

D'autre part, S. W. Tromp et S. Popol ([3]) ont signalé au voisinage de Namakab la présence de la série des *calcaires massifs*, qu'on sait représenter un ensemble allant du Sénonien supérieur à l'Éocène inférieur ([8]). Par ailleurs, J. Barthoux ([5]) a indiqué la présence de grès cénomaniens à *Exogyra columba* Lk. var. *minor* près de Khanabad. Il semble ainsi possible d'admettre que la série de Namakab est vraisemblablement comprise entre ces deux formations et qu'elle s'étend du Cénomanien-Turonien au Sénonien inférieur inclus. On est ainsi conduit à y voir un faciès latéral d'évaporation, le long du rivage longeant l'Hindou-Kouch, de la partie supérieure de la série marine des *couches vertes* qui occupe, plus à l'Ouest, le bassin du Turkestan afghan [([8]), ([9]).]

(*) Séance du 28 janvier 1963.
([1]) R. FURON, *Thèse*, Paris, 1926.
([2]) R. FURON, *Mém. Muséum Hist. Nat. Paris*, 7, fasc. 2, 1941, 416 pages.
([3]) S. POPOL et S. W. TROMP, *Kon. Nederl. Akad. Wetens*, 57, n° 3, 1954, p. 370-394.
([4]) H. DE CIZANCOURT et coll., *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7, fasc. 7, 1937, p. 377-400.
([5]) J. BARTHOUX, *C. R. Congrès Soc. Sav.*, 1933, p. 126-133.
([6]) O. HERBORDT, *Z. prakt. Geol.*, 1925, p. 193.
([7]) K. BRUECKL, *N. Jahrbuch f. Miner.*, 74, A-B, 1935, p. 360-401.
([8]) G. MENNESSIER, *Lex. Strat. Int.*, Asie, fasc. 9 *a*, Afghanistan, 1960, 171 pages.
([9]) G. MENNESSIER, *Ann. Soc. géol. Nord*, 82, 1962, p. 19-25.

(*Collège Scientifique Universitaire d'Amiens.*)

GÉOLOGIE. — *Age des calcaires « alberese » du val d'Aveto (Apennin-Ligure).* Note (*) de M. **Bernard Labesse**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans son mémoire sur l'Apennin septentrional (1961), A. Boni [1] figure sur la carte annexe, au-dessus du Macigno de la fenêtre du val d'Aveto et au Sud de celle-ci, un affleurement de calcaires à Helminthoïdes et Fucoïdes, divisé par un pointillé en deux séries : immédiatement sur le Macigno, des calcaires rapportés à la formation éocène du Penice, puis des calcaires qualifiés d'*Alberese di eta e tipo non definito.* Entre le Macigno et les premiers calcaires, sont figurés des *calcare e argilla*, formation calcaro-marneuse comme son nom l'indique, visible parfois à la base des calcaires du Monte Penice, près de Bobbio.

A. Boni signale une microfaune éocène dans des calcaires organo-détriques (« brecciole » des auteurs italiens) et des niveaux marneux près du contact avec le « Macigno » et indique que Merla [dans Reutter [2]] a trouvé, sans en citer le gisement exact, des Inocérames dans ces calcaires, au Nord de Rezzoaglio. Plus récemment, A. Boni [3] écrit à propos de cette même formation : « ... l'Alberese éocène très net dans la zone de Vicosoprano... ».

J'ai repris avec détail l'étude de cet « alberese » dans la très belle coupe que fournit la route du val d'Aveto (*fig.* 1) :

— des critères sédimentologiques incontestables tels que les figures de courants, existant à la base de nombreux bancs, montrent que la série est renversée;

— j'ai retrouvé, au cours d'une excursion commune avec S. Conti, G. Fierro et M. Lanteaume, des empreintes d'Inocérames presque à la base de la série, près du pont coté 662 m, sous le village de Torrini. On peut, en ce même point observer de beaux Helminthoïdes. Les échantillons prélevés en A, B, C, dans des calcaires jaunâtres à pâte fine, ou légèrement gréseux, ont permis d'observer en lames minces des Globigérines à test mince, des Gümbellines, *Globigerinella* sp., des *Lagena.* Ces microfaunes ont un cachet nettement Crétacé supérieur. Aux points D et E, des bancs calcaires plus ou moins détritiques ont livré une microfaune extrêmement riche comprenant des Textularidés, des Globigérinidés à test épais, des *Truncorotalia* gr. *acuta* (Toul.), *Truncorotalia* gr. *crassata* (Cush.), des fragments de Discocyclines, des *Distichoplax*; ces mêmes calcaires renferment des formes crétacées remaniées : Globigérinidés, *Globotrunca* assez rares. En F et G, on retrouve une microfaune analogue cependant plus pauvre en foraminifères d'âge éocène [4].

Cette série, dans son ensemble, repose sur le « Macigno » du val d'Aveto, sans que le contact, masqué par la végétation, soit bien visible à cet endroit.

Elle est elle-même surmontée par la série ophiolitifère de la nappe des Arenarie superiore. Le contact anormal est souligné par des brèches à éléments variés; la nature de ces brèches n'est pas éclaircie. Il est possible qu'il s'agisse de brèches sédimentaires entraînées par la nappe en mouvement et parfois tectonisées.

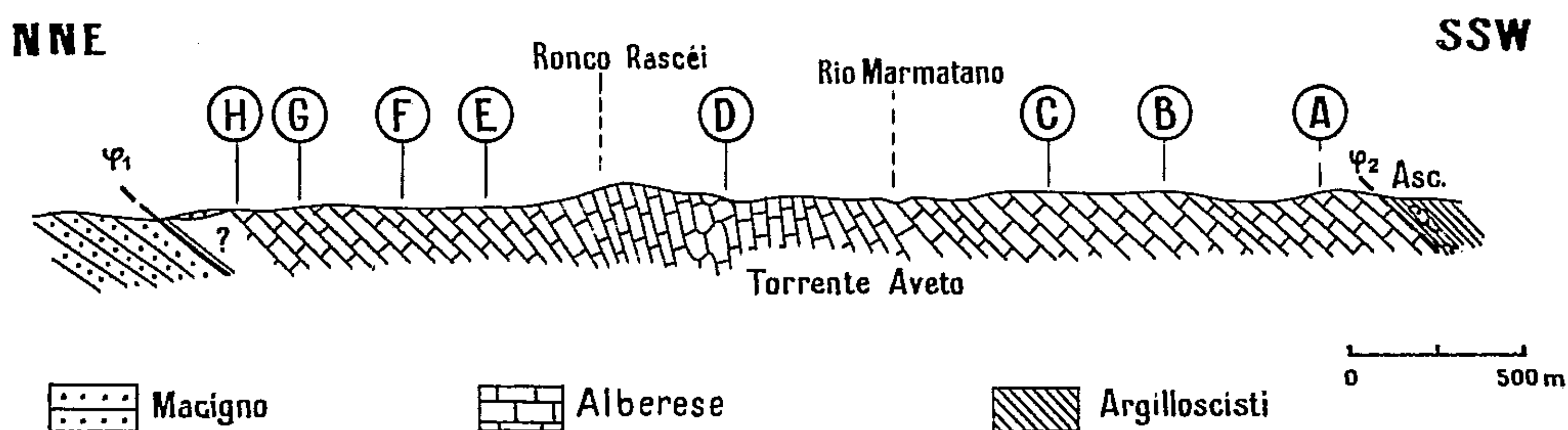


Fig. 1.

Cette bande calcaire du val d'Aveto, renversée, est donc statigraphiquement pour sa base d'âge Crétacé supérieur, probablement aturienne, pour son sommet d'âge Éocène inférieur ou au plus moyen. Elle peut être rattachée, par ses caractères pétrographiques et paléontologiques, à l' « Alberese » défini par P. Elter et K. Schwab ([5]) (« falda dell'alberese »). Il est intéressant de noter à nouveau que les Helminthoïdes ne sont pas liés uniquement au flysch à Helminthoïdes au sens strict.

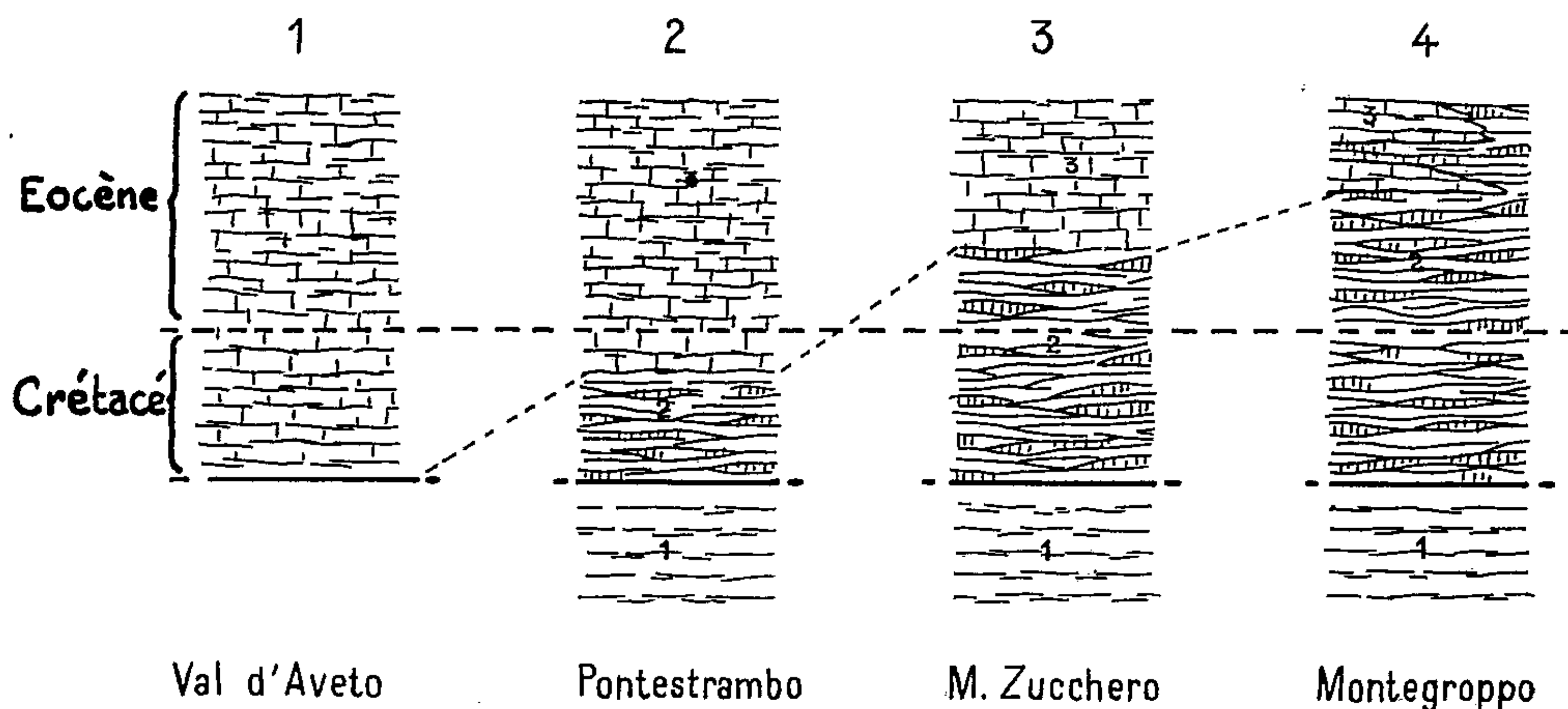


Fig. 2. — Changements de faciès de l'Alberese entre le val d'Aveto et le val Taro. (2. 3, 4, d'après Dallan et Raggi, 1961.) 1, Macigno; 2, Pietraforte; 3, Calcaires Alberese.

Cette coupe, située au Nord-Ouest du val di Taro, vient compléter très naturellement les profils tracés par L. Dallan et G. Raggi ([6]) pour cette zone (*fig.* 2).

Le faciès calcaire de l' « Alberese » débute de plus en plus tardivement du Nord-Ouest au Sud-Est, en allant du val d'Aveto au val di Taro;

au Sud-Est de celui-ci, cette série calcaire est presque totalement remplacée par la « pietraforte » (formation assez hétérogène comprenant des grès, des argiles, des calcaires, mais à dominante argilo-calcaire) qui, uniquement crétacée vers le Nord-Ouest, devient ainsi éocène à son sommet à partir du val di Taro.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) A. Boni, *Atti. Ist. geol. Univ. Pavia*, 12, n° 63, 1961.

(2) K. J. Reutter, *Geologische Untersuchungen im Gebiet zwischen Bedonia und Varesse Ligure im Nord-Apennin* (*Dissertation*, Math. Nat. Fakultät der Freien Univ., Berlin, 1960).

(3) A. Boni, *Boll. Soc. geol. Ital.*, 80, fasc. 4, 1961.

(4) Mme Neumann et M. Magne ont bien voulu déterminer mes échantillons.

(5) P. Elter et K. Schwab, *Boll. Soc. geol. Ital.*, 78, fasc. 2, 1959.

(6) L. Dallan et G. Raggi, *Boll. Soc. geol. Ital.*, 80, fasc. 2, 1961.

(*Laboratoire de Géologie générale, Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'origine du filon de quartz de Faymont (Vosges).* Note (*) de M. **Bernard Poty**, transmise par M. Marcel Roubault.

Le filon de Faymont constitué essentiellement de calcédoine, barytine et fluorine se trouve au Nord du val d'Ajol (Vosges). L'étude de son environnement montre l'intervention probable de processus exogènes au cours de sa formation.

Décrit par Velain en 1885 (¹), le filon de quartz de Faymont n'a pas fait depuis, l'objet de monographie détaillée. Il est considéré d'origine hydrothermale. Les faits confirment-ils cette opinion ?

Géologie. — La structure filonienne se localise dans une zone de fractures qui limite au Nord le bassin permien du val d'Ajol (cf. *Carte géologique* au 1/80 000, n° 100, Lure). Verticales, dirigées en moyenne N 58° E, ces fractures forment un système parallèle affaissant le compartiment sud-est de 150 m environ par rapport aux terrains éruptifs du seuil de Plombières.

Ce socle granitique (granite calco-alcalin à biotite abondante) est recouvert au Sud de la zone fracturée de Faymont par, de bas en haut :

a. Une formation pyroclastique de puissance irrégulière (30 m au maximum); il s'agit de tufs rhyolitiques mal stratifiés, bariolés, riches en éléments détritiques fins (quartz, sanidine), présentant d'importantes variations latérales. La plus remarquable ménage le passage graduel d'une argilite à dominante d'illite à une roche compacte d'aspect rhyolitique.

En fait, celle-ci résulte d'une silicification comme le prouve le développement observable au microscope, d'un chert calcédonieux qui oblitère progressivement les textures de l'argilite.

Fossilisés par ce phénomène, les troncs de *Cordaites (Araucarites) valdajolensis* Mougeot enfouis dans ces tufs, permirent de les dater : Autunien.

b. 120 m de grès arkosiques rouges grossiers, non classés, du Permien supérieur (Oberrotliegende).

c. 30 m de grès vosgien formant le début de la série triasique (Buntsandstein moyen).

Sur le seuil de Plombières, la série sédimentaire débute par 3 à 4 m de conglomérat principal (Buntsandstein moyen).

Ceci signifie que les déformations tectoniques cassantes se manifestèrent entre Autunien et Buntsandstein moyen, soit qu'il n'y ait pas eu de dépôts permiens sur le seuil, soit que ceux-ci se soient déposés mais aient été érodés par la suite. En fait, l'hypothèse de l'absence de dépôts semble corroborée par l'existence de zones d'altération du socle sous la surface transgressive du conglomérat principal.

La structure filonienne. — A proximité de la zone fracturée de Faymont, et tout au long de cet accident, les tufs consolidés passent à une formation cherteuse, sorte de masse calcédonieuse de 3 km de longueur, allant jusqu'à 100 m de largeur en plan.

L'examen de cette roche conduit à envisager une chronologie relative fort complexe de fracturations accompagnées de remplissages siliceux rubannés (concrétions calcédonieuses), puis de bréchifications successives repérables par la nature plus ou moins évoluée des éléments et des ciments. Le plus curieux de ceux-ci est un grès arkosique, analogue au grès vosgien : il limite dans le temps, le développement des calcédoines au Buntsandstein moyen.

La dernière cimentation présente une paragenèse à quartz, barytine, fluorine et hématite. C'est elle qui constitue le remplissage de la caisse exploitée du filon de Faymont proprement dit.

Il s'agit d'une diaclase du socle orientée N 95°E, donc oblique sur la zone de fractures. La minéralisation se présente le plus souvent comme une alternance de bandes de barytine, en lamelles, et de fluorine verdâtre sous forme de petits cristaux cubiques, noyées dans une caisse de quartz calcédonieux. Le minerai extrait comprend en moyenne : barytine, 50 %; fluorine, 10 %; quartz, 40 %.

On note aux épontes de ce filon, la présence d'une arkose brun rouge, à éléments de granite arrondis, tout à fait comparable aux arkoses de l'Oberrotliegende normalement situées 120 m plus haut. Cette roche implique le mouvement *per descensum* de dépôts sédimentaires encore meubles, dans des fractures ouvertes, durant le Permien supérieur.

Conclusions. — L'étude détaillée du filon de Faymont et de son environnement, nous fait concevoir une histoire génétique beaucoup plus nuancée que ne la révèle l'hypothèse hydrothermale tardi-magmatique.

En fait, le climat tropical à alternance de saisons sèches et humides qui régna durant le dépôt des arkoses [Perriaux *et coll.*, 1961 (3)], provoqua sur les hauts fonds du socle, une hydrolyse modérée des silicates ferromagnésiens et calcosodiques : les eaux de lessivage véhiculèrent vers les points bas silice, baryum, fluor, etc. Entre ces deux sites paléogéographiques, les zones de fractures responsables des déplacements de matière, jouèrent le rôle de drains — alimentés évidemment *per descensum* — déterminant par sursaturation locale, en milieu riche en cations des cristallisations calcédonieuses [Millot, 1960 (4)], barytiques [Bernard, 1958 (5)] et fluorées.

Notons enfin que l'éclatement décrépitométrique des inclusions des calcédoines au-dessous de 100°C n'infirme pas cette hypothèse.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) Ch. Velain, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3e série, 13, 1885, p. 536-564.

(2) J. Perriaux, *Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.*, 1961.

(3) J. Perriaux, G. Millot et J. Lucas, *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 14, fasc. 4, 1961, p. 91-100.

(4) G. Millot, *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 13, fasc. 4, 1960, p. 129-146.

(5) A. Bernard, *Contribution à l'étude de la province métallifère sous-cévénole* (*Thèse*, Nancy); *Sciences de la Terre*, Nancy, 7, nos 3-4, 1959-1960, p. 123-403, 73 fig., 8 pl. h. t.

(*Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques, Nancy.*)

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur les grèzes litées de la vallée du Kambos et du littoral de Pomos (Chypre) et la formation des glacis en période froide.* Note (*) de M. **Étienne de Vaumas**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Bien que, située à cheval sur le 35° de latitude Nord, l'île de Chypre montre des phénomènes périglaclaires qui, en certains points, se trouvent au niveau de la mer et plongent même parfois sous celle-ci.

Superposés à une nappe alluviale et façonnés eux-mêmes en glacis, les dépôts périglaciaires de la côte de Pomos, permettent, en outre, d'aboutir à des conclusions d'un ordre beaucoup plus général.

1. Les grèzes litées de la côte de Pomos. — Le littoral de Pomos qui s'étend de Pomos Point jusqu'à la baie de Polis, est rectiligné. Il est dû à une flexure qui a fait plonger le massif du Troodos dans la mer vers la fin du Villafranchien. Les transgressions quaternaires y ont nivelé une étroite plaine côtière que domine la façade de l'extrémité occidentale de la montagne.

Sur cette plaine, se sont déposées sur 18 km de longueur — c'est-à-dire partout où affleurent les diabases — des grèzes litées. Celles-ci sont formées d'alternances de lits d'éléments fins, dus à l'arène de désagrégation des diabases, et de lits de débris anguleux et homométriques. Le pendage est de 5° environ. La partie amont des grèzes, quand on peut observer son contact avec la montagne, bute contre celle-ci sans manifester de relèvement autrement que dans les tout derniers mètres. Les lits des grèzes n'ont pas été dérangés après leur mise en place, ni par cryoturbation, ni par solifluction. Quant à leur épaisseur, les grèzes atteignent facilement jusqu'à 20 ou 30 m au Nord où elles reposent sur une terrasse marine. Les grèzes sont actuellement fixées par la végétation.

2. Relations des grèzes avec les autres éléments du relief. — A. *Au Nord*, les grèzes reposent sur une surface parfaitement nivelée qui ne peut être que la terrasse d'abrasion marine qui aboutit à l'amont à une falaise morte dont le pied est à 20 m. Cette terrasse est donc tyrrhénienne et contemporaine de l'interglaciaire Riss-Würm, d'où il découle que les grèzes ne peuvent être que würmiennes. Cette datation est confirmée d'ailleurs par le fait qu'au Nord de la rivière Xeros, on voit les grèzes plonger sous la mer sur environ 1 km de distance. Leur épaisseur et leur pente au-dessus de la terrasse d'abrasion dont il a été question laissaient déjà prévoir cette constatation.

B. *Au Sud*, les grèzes s'avancent jusqu'à une falaise dont le pied est à 2 m et qui ne peut donc être que l'œuvre de la transgression flandrienne.

La coupe de la falaise est la suivante, du sommet à la base :

a. grèzes litées qui montrent plus de lits d'arènes fines que de lits de gravillons et de pierrailles;

b. une couche de ramlé marin (2 m), très lapiazée et se fragmentant en gros blocs qui s'écroulent au pied de la falaise;

c. des galets marins et des cailloux roulés continentaux mélangés ensemble.

Cette coupe peut s'interpréter de la manière suivante :

a. les grèzes sont würmiennes comme celles du Nord qu'elles ne font que prolonger; le rivage de 2 m correspondant à la transgression flandrienne, les a recoupées ainsi que les assises sur lesquelles elles reposent;

b. la couche de ramlé, actuellement tranchée par la falaise est une dalle mise en place par la régression de la mer, provoquée par la glaciation würmienne;

c. la nappe alluviale, observable particulièrement de part et d'autre de la rivière Magounda, montre que la dalle de ramlé a été précédée par la mise en place de cailloux roulés qui, eux aussi, plongent au-dessous du zéro actuel. Cet accroissement subit des cailloux roulés dont certains ont été repris en galets marins, est donc contemporain de la régression marine pré-würmienne, c'est-à-dire du refroidissement du climat qui accompagnait celle-ci. C'est à ce changement climatique qu'on doit une gélification intense dans la montagne dont s'est ensuivie une augmentation considérable de la charge des rivières et des dépôts de celles-ci dans la plaine côtière.

3. Les grèzes de la vallée du Kambos. — Il n'en sera question que rapidement et uniquement dans la mesure où elles viennent renforcer les constatations précédentes.

La vallée du Kambos, orientée du Sud au Nord, est très étroite. Comme la côte de Pomos, elle est tout entière située dans les diabases. Son bassin de réception est remblayé sur une grande épaisseur par de l'arène fine et des débris anguleux, mélangés ensemble et sans trace de litage; ce remblaiement monte le long des versants où il se termine en biseau. Entre les villages de Chakistra et de Kambos, l'épaisseur des grèzes est de 60 à 80 m et les alternances de lit d'arène et de lit de débris anguleux se précisent nettement.

4. Les glacis. — Dans la vallée du Kambos, les grèzes de la vallée (mais non pas celles du bassin de réception) sont nettement façonnées en glacis. Il en est de même sur le littoral de Pomos.

En ce dernier endroit, le glacis qui tronque les grèzes, prolonge celui qui le long de la côte de Tylliria est établi sur les pillow-lavas (les glacis sur pillow-lavas, toujours très désagrégés, sont courants à Chypre). Par ailleurs, il se continue lui-même sur les roches du Néogène dans la baie de Polis.

Quelles que soient les roches, le profil si typique des glacis se retrouve partout et l'existence de ceux-ci ne peut donc pas être suspectée.

5. Conclusions. — A. Les observations qui viennent d'être rapportées montrent que *les phénomènes périglaciaires ont atteint à Chypre au moins*

en certains endroits une ampleur considérable et qu'ils se sont produits jusqu'au niveau de la mer.

Ces faits sont confirmés par la présence d'éboulis cimentés qui occupent la façace méridionale de la chaîne de Kyrénia, de part et d'autre du col donnant accès à Nicosie. Ils le sont aussi par la présence de trois petites grèzes litées, situées au-dessous de ces éboulis à 400 m d'altitude.

B. Parmi les conclusions précédentes, s'en dégage une en particulier, à savoir que les glacis en roches tendues sont façonnés durant des périodes froides. Le fait que, sur le littoral de Pomos, la phase des glacis suit immédiatement la phase des grèzes, donne à penser qu'il y a peut-être quelque chose de commun dans les systèmes morphogénétiques auxquels sont dus la mise en place de celles-ci et le façonnement de ceux-là.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Contribution à la connaissance du temporal des Néanderthaliens.* Note de M. **Christian Guth**, présentée par M. Jean Piveteau.

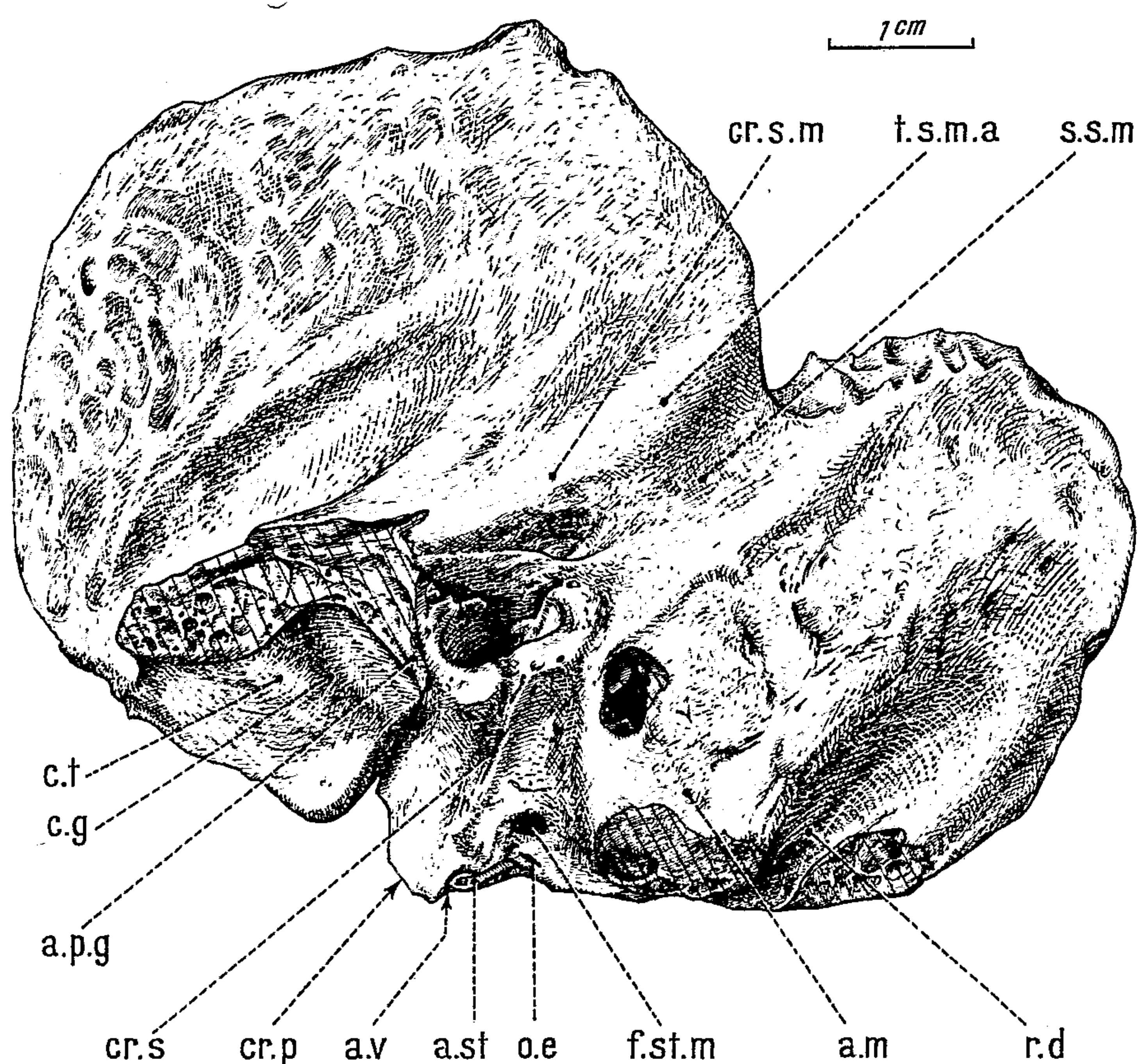
Le temporal humain gauche, ci-dessous examiné, a été trouvé à la Quina (Charente) par le Docteur Henri Martin qui en a fait mention dans le *Bulletin de la Société Préhistorique Française* (t. 10, 1913). Ce temporal d'âge moustérien, provenant donc d'un crâne de Néanderthalien, est actuellement conservé au Musée des Antiquités nationales, à Saint-Germain-en-Laye [1]. Une description détaillée de cette pièce paraîtra dans les *Annales de Paléontologie.* Je me bornerai ici à relever surtout ceux des traits morphologiques auxquels, à tort ou à raison, on a attribué une valeur phylogénétique. Dans son ensemble, le temporal en question se signale par sa massivité.

Face externe. — L'écaille est relativement moins haute que chez l'Homme actuel, ce qui semble être le cas général chez les Néanderthaliens. Cependant la suture temporo-pariétale est bien arquée, contrairement à celle que montre le crâne de la Chapelle-aux-Saints où elle l'est peu. Comme l'a fait remarquer Patte, il y a, à ce point de vue, des variations chez les Néanderthaliens; déjà Weinert a signalé que l'écaille est plus haute sur les crânes de Gibraltar et de la Quina (crâne découvert par le Docteur Henri Martin avant le temporal décrit présentement) que sur ceux de la Chapelle-aux-Saints, de Spy et du Moustier; j'ajouterai que dans la série de crânes actuels à ma disposition, ce sont les crânes dolichocéphales qui ont l'écaille la plus basse et à bord supérieur le moins arqué. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que le crâne très allongé des Néanderthaliens présente ces caractères. De l'apophyse zygomatique ne subsistent que les racines, elles-mêmes incomplètes car les tubercules zygomatiques ont également disparu. La racine transverse, ou condyle du temporal, est épaisse; sa face inférieure, peu bombée, correspond à une cavité glénoïde peu profonde; sa face supérieure s'étale en une large gouttière limitée en dedans par une forte saillie allongée portée par l'écaille et en dehors par la racine longitudinale de l'apophyse zygomatique. Les rugosités que présente la face externe de l'écaille et cette large gouttière qui contenait les faisceaux postérieurs du muscle temporal, témoignent en faveur d'un puissant développement de ce muscle. La crête sus-mastoïdienne, large, émoussée, subrectiligne, se soulève, avant d'atteindre le bord postérieur de l'écaille, en un volumineux *tuberculum supramastoideum anterius.*

Tympanal et trou auditif externe. — De dehors en dedans jusqu'au niveau du trou stylo-mastoïdien, la face inférieure du tympanal montre nettement deux versants; ceux-ci correspondent aux deux branches de

l'anneau tympanique qui, au cours du développement post-natal, envoient l'une vers l'autre des expansions lamellaires qui se rejoignent en comblant peu à peu la lumière de l'anneau tympanique fœtal. La ligne de contact entre les deux versants est donc une suture et n'appartient pas à la crête pétreuse.

Celle-ci est représentée par la bordure de l'expansion que, pendant la première enfance, le bord inférieur de l'anneau tympanique développe progressivement d'avant en arrière; chez l'Homme actuel adulte elle



Temporal néanderthalien de la Quina.

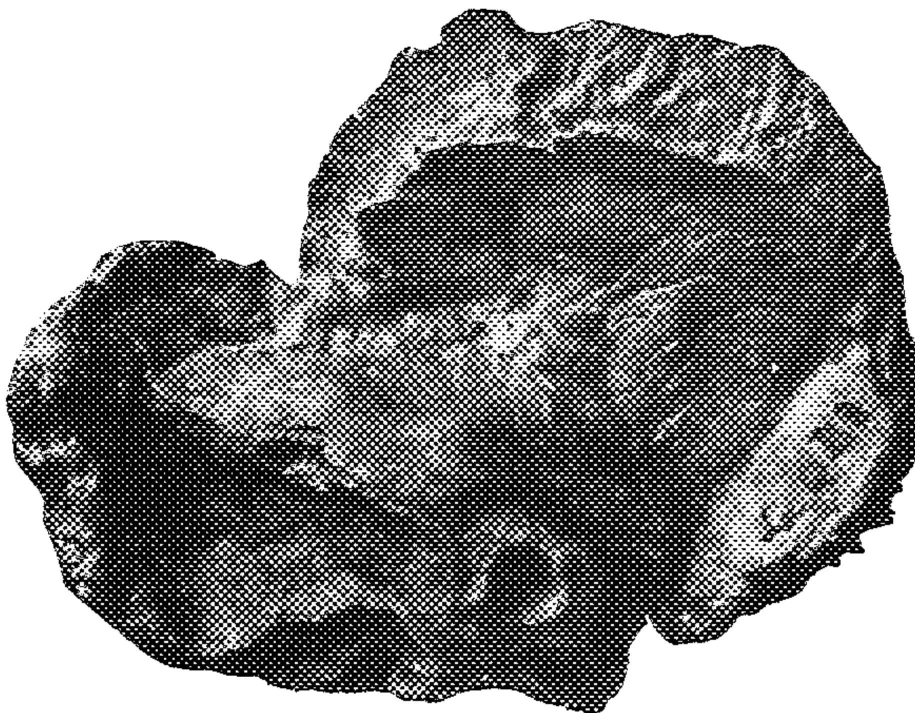
a. m., apophyse mastoïde; a. p. g., apophyse post-glénoïde; a. st., apophyse styloïde; a. v., apophyse vaginale; c. g., cavité glénoïde; cr. p., crête pétreuse; cr. s., crête de suture entre les deux branches de l'anneau tympanique; cr. s. m., crête sus-mastoïdienne; c. t., condyle du temporal; f. st. m., foramen stylo-mastoïdien; o. e., *ostium exitus*; r. d., rainure digastrique; S. s. m., *Sulcus supramastoideus*; t. s. m. a., *tuberculum supramastoideum anterius*.

s'étend jusqu'à la base de l'apophyse mastoïde en formant au niveau de l'apophyse styloïde, l'apophyse vaginale. Sur le temporal de la Quina, cette dernière constitue l'extrémité postérieure de la crête pétreuse. La portion de celle-ci, qui chez l'Homme actuel surplombe latéralement le trou stylo-mastoïdien et qui est due à l'expansion vers l'arrière du bord

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Photographies du temporal de la Quina.
En haut, vue externe; *au milieu*, face interne; *en bas*, face inférieure.







inféro-postérieur du tympanal, manque ici, de sorte que cet orifice est nettement visible en *norma lateralis*. Cet aspect du tympanal se retrouve avec plus ou moins de netteté sur les crânes de la Chapelle-aux-Saints, La Ferrassie, Spy, Gibraltar, Mont Circé, Broken Hill. Il peut être considéré, comme Patte l'a fait remarquer avec raison, « soit comme représentant un caractère infantile, soit comme accusant un degré de moindre évolution ». Quant au trou auditif externe, il est relativement petit, a la forme d'une ellipse allongée à grand axe parallèle à la crête sus-mastoïdienne et son bord inférieur, sans exostoses, est régulièrement épaissi.

Cavité glénoïde. — Seule sa moitié interne a été conservée qui permet cependant d'en donner les caractéristiques essentielles : elle était peu profonde comme l'indique le faible relief du condyle du temporal et se trouvait à un niveau moins élevé que chez l'Homme actuel, mais plus élevé que sur les crânes de la Chapelle-aux-Saints, de la Ferrassie et du Mont Circé; à ce point de vue elle s'assimile avec celle du crâne de Gibraltar. La paroï qui sépare le fond de la cavité glénoïde de la surface endocranienne a une épaisseur de 5 mm, alors que chez l'Homme actuel elle est généralement très mince. Comme en témoigne ce qui en subsiste, l'apophyse post-glénoïde était certainement bien plus développée que sur le crâne de la Chapelle-aux-Saints; son extrémité inférieure s'étendait au moins jusqu'au niveau du bord inférieur du trou auditif externe. Le bord interne de la cavité glénoïde est épais et fait fortement saillie vers l'extérieur, le bord postérieur qui lui fait suite se soulève nettement devant le tympanal dont il recouvre quelque peu le versant antérieur avant de se confondre avec l'extrémité inférieure de l'apophyse post-glénoïde. La participation du tympanal à la constitution de la cavité glénoïde, était relativement faible et probablement moindre que chez l'homme de la Chapelle-aux-Saints.

Région mastoïdienne. — Elle se signale par ses fortes dimensions et son relief accentué. L'apophyse mastoïde proprement dite est de taille moyenne. La crête sus-mastoïdienne est séparée par un net *sulcus supramastoideus*, d'une large saillie en plateau, allongée, qui vers l'avant se tourne vers le bas pour former l'apophyse mastoïde. Cette saillie est bordée par deux crêtes : une supérieure parallèle à la crête sus-mastoïdienne et sur laquelle s'insérait sans doute le muscle sterno-cleïdo-mastoïdien; une inférieure, concave vers le bas, formant le bord postéro externe de la rainure digastrique, bord destiné à l'insertion du muscle petit complexus. Quant à la large surface rugueuse limitée par ces deux crêtes, c'est sur elle que se fixait le muscle *splenius capitis* qui devait être particulièrement puissant. La rainure digastrique, assez profonde et bien ouverte, s'étale largement vers l'arrière.

L'extrémité de l'apophyse mastoïde qui s'écarte moins du crâne que chez l'Homme actuel, est endommagée ce qui permet de constater

une pneumatisation modérée de l'os, confirmée par une radiographie. Cet aspect de la région mastoïdienne se retrouve identique sur les crânes de Spy, mais non sur ceux de la Chapelle-aux-Saints et de la Ferrassie qui, à ce point de vue, en diffèrent notablement. Signalons que le crâne de la Quina présente à cet égard quelque ressemblance avec notre pièce. Il n'y a là rien de surprenant; en effet cette région de la paroi cranienne montre chez l'homme actuel des variations très amples et il devait en être de même chez les Néanderthaliens.

Face inférieure. — Elle est fortement endommagée et sera décrite en détail ultérieurement. Indiquons simplement que l'apophyse styloïde a été partiellement conservée, qu'elle est grêle et que le trou stylo-mastoïdien est relativement large. Signalons aussi, en arrière de l'apophyse styloïde et mésialement par rapport au trou stylo-mastoïdien, un petit orifice qui par sa position doit correspondre à l'*ostium exitus* qui livrait passage à l'anastomose du pneumogastrique au facial.

Face interne. — Pour elle aussi, nous nous bornerons à relever les traits essentiels. La pyramide pétreuse a été cassée au niveau du conduit auditif interne, un peu en avant de l'*eminentia arcuata*; elle étonne par sa massivité. Le relief de toute la face interne du temporal est grossier. Les sillons des deux branches de l'artère méningée moyenne que présente l'écaille, la gouttière du sinus latéral, le sillon du sinus pétreux supérieur, se localisent aisément, mais ils sont loin d'être aussi profondément gravés que chez l'homme actuel.

Conclusion. — Le temporal ci-dessus signalé, montre dans ses diverses régions des traits qu'on retrouve sur l'un ou l'autre des crânes de Néanderthaliens actuellement connus. Il est particulièrement intéressant en raison de la morphologie de son tympanal. L'arête que constitue l'intersection des deux versants de celui-ci, est une crête de suture entre les deux branches de l'anneau tympanique, suture réalisée au cours du développement par les expansions que ces deux branches envoient l'une vers l'autre. La crête pétreuse, formée par la bordure de l'expansion inféro-postérieure du tympanal, se termine par l'apophyse vaginale. La portion plus postérieure de cette crête, qui chez l'Homme actuel atteint l'apophyse mastoïde en surplombant le trou stylo-mastoïdien manque, à moins de considérer comme telle le bord supérieur légèrement saillant de cet orifice. Cette structure du tympanal nous paraît susceptible de contribuer à l'interprétation de la morphologie de ce constituant crânien chez les autres Néanderthaliens.

(1) Mlle Germaine Henri Martin et M. Varagnac, Conservateur en Chef du Musée de Saint-Germain-en-Laye, ont bien voulu m'autoriser à examiner la pièce, et ont grandement facilité ma tâche.

ALGOLOGIE. — *Contribution à l'étude infrastructurale des Vauchéries (Xanthophycées, Chromophytes).* Note (*) de Mlle **Sylvie Descomps**, présentée par M. Roger Heim.

Nous avons étudié au microscope électronique deux espèces appartenant au genre *Vaucheria* : *V. geminata* (diamètre des siphons : 70 μ environ) et *V. sphærospora* (environ 10 μ de diamètre, un pyrénoïde dans chaque chloroplaste) [P. Dangeard ([1])].

Leurs chloroplastes fusiformes possèdent une matrix qui, nettement granuleuse après fixation osmique (*fig.* 3), apparaît plus claire après fixation permanganatée (*fig.* 1). Au sein de cette substance de fond, on distingue 10 à 20 « couches » [Lefort, 1957 ([2])] ou « bandes » [Gibbs, 1960 ([3])] de lamelles fortement contrastées. Généralement, chaque « couche » apparaît constituée de deux lamelles marginales fines (70 Å environ) et de deux autres centrales épaisses (140 Å environ) (*fig.* 3 et 4; *schéma* I, *a*). Certains de nos clichés (*fig.* 1, 2 et 5) nous font admettre avec Gibbs ([3]) et Giraud ([4]), après les observations de Greenwood ([5]) et de Heitz ([6]), qu'en réalité chaque « couche » se compose de six lamelles minces (70 Å) (*schéma* I, *b*), correspondant à trois « disques » [Gibbs ([3]); flèche, *fig.* 5;

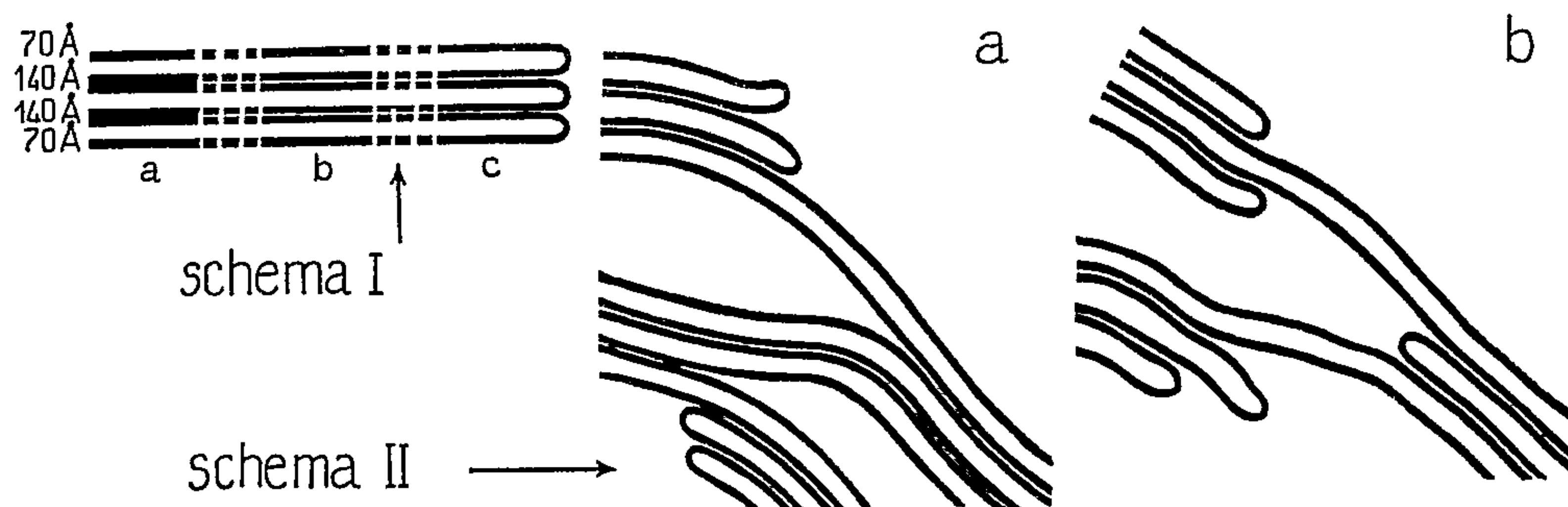


Schéma I. — Couche lamellée de chloroplaste des *Vaucheria* : *a*, aspect fréquent, tel que l'ont observé Greenwood ([5]) et Heitz ([6]); *b* et *c*, dans certains cas, après fixation permanganatée.

Schéma II. — Types différents d'anastomoses entre les couches plastidiales, schéma correspondant aux régions *a* et *b* entourées d'une circonférence de la figure 1.

schéma I, *c*]. La structure lamellaire du chloroplaste chez les *V. sphærospora* et *V. geminata* est en accord avec celle décrite par Giraud ([4]) pour une Vauchérie indéterminée. Elle est aussi très voisine de celle décrite par Lefort [([2]), 1962] pour le *Tribonema æquale* (Xanthophycées). Cette organisation en couches lamellées, formées d'un nombre limité de disques, apparaît commune à certains autres Chromophytes (*Euglena*, Chrysophycées, Phéophycées) et constitue, outre la formule pigmentaire, un argument supplémentaire pour rattacher définitivement les Vauchéries à la classe des Xanthophycées.

La régularité des couches plastidiales des *Vaucheria* se maintient au niveau de leurs anastomoses. Par exemple, dans la région *a* de la figure 1 (schématisée au schéma II, *a*), quatre disques se remplacent deux à deux au même niveau, de part et d'autre de deux couches voisines, leur nombre total restant le même : en *b* (*fig.* 1, *schéma* II, *b*), on observe le passage d'un système simple (trois disques) à un système double (deux couches de trois disques), les disques extérieurs du système simple se prolongeant dans une couche différente.

Cette duplication est fréquente entre la partie centrale plus large du chloroplaste et ses extrémités, où l'on n'observe qu'une couche.

Le pyrénoïde (*V. sphærospora*) se distingue du reste du chloroplaste par la plus forte densité électronique de la matrix après traitement osmique (*fig.* 3) et par la disposition désordonnée des couches de lamelles (*fig.* 1). Celles-ci forment un réseau lâche à mailles arrondies, comparable à celui de l'*Hydrurus fœtidus* [7], alors que dans le reste du chloroplaste du *V. sphærospora*, comme dans la totalité de celui du *V. geminata* (*fig.* 7), ces couches sont à peu près parallèles aux parois du chloroplaste. On retrouve néanmoins, dans le pyrénoïde, les mêmes couches de deux lamelles minces et de deux lamelles épaisses (*fig.* 2 et 4) constituant trois disques particulièrement visibles (*fig.* 2 : flèches). On remarque, dans les chloroplastes des deux espèces, des inclusions lipidiques bien conservées par la fixation osmique (GL, *fig.* 3), mais partiellement détruites par le permanganate (GL, *fig.* 1). On n'observe nulle part d'amidon. La structure des pyrénoïdes varie suivant les divers groupes d'Algues. Certains pyrénoïdes sont totalement dépourvus de lamelles. Dans le cas contraire, on observe une modification du système lamellaire à la limite de cette zone. Elle se traduit généralement par une diminution du nombre de lamelles groupées dans chaque couche. Le pyrénoïde du *V. sphærospora* n'avait pas encore été observé au microscope électronique. La structure des couches lamellées y demeure inchangée par rapport à celle du reste du chloroplaste, ce qui semble constituer un cas nouveau chez les Algues.

Par ailleurs, chez le *V. sphærospora*, des corps de Golgi sont constitués de saccules incurvés, emboîtés les uns dans les autres (G, *fig.* 1, 6 et 10). Ceux du *V. geminata* sont aplatis et empilés suivant le type général (G, *fig.* 8). Les photographies des deux espèces mettent en évidence d'autres éléments vésiculeux limités par une membrane simple. Ils peuvent être à peu

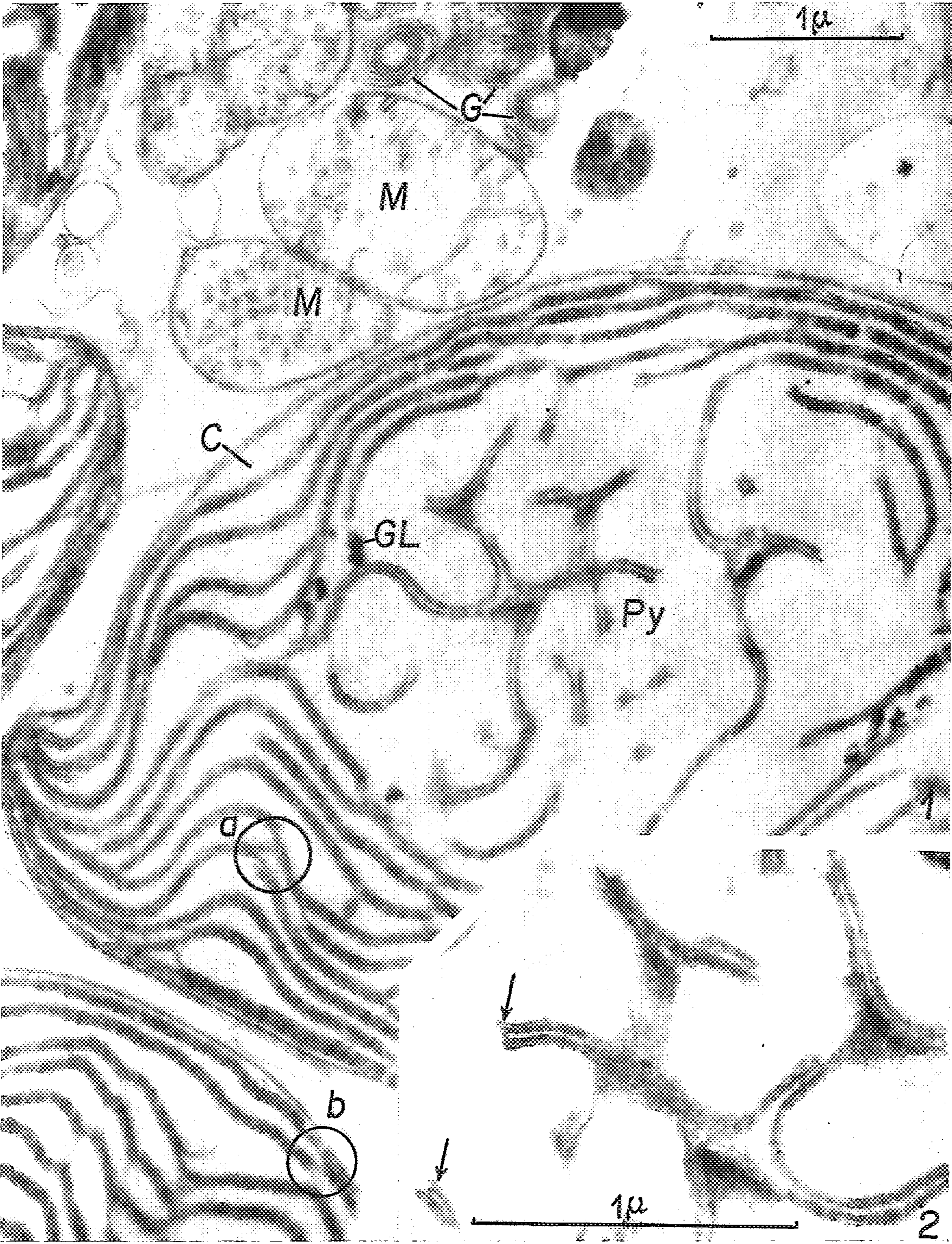
EXPLICATION DES FIGURES.

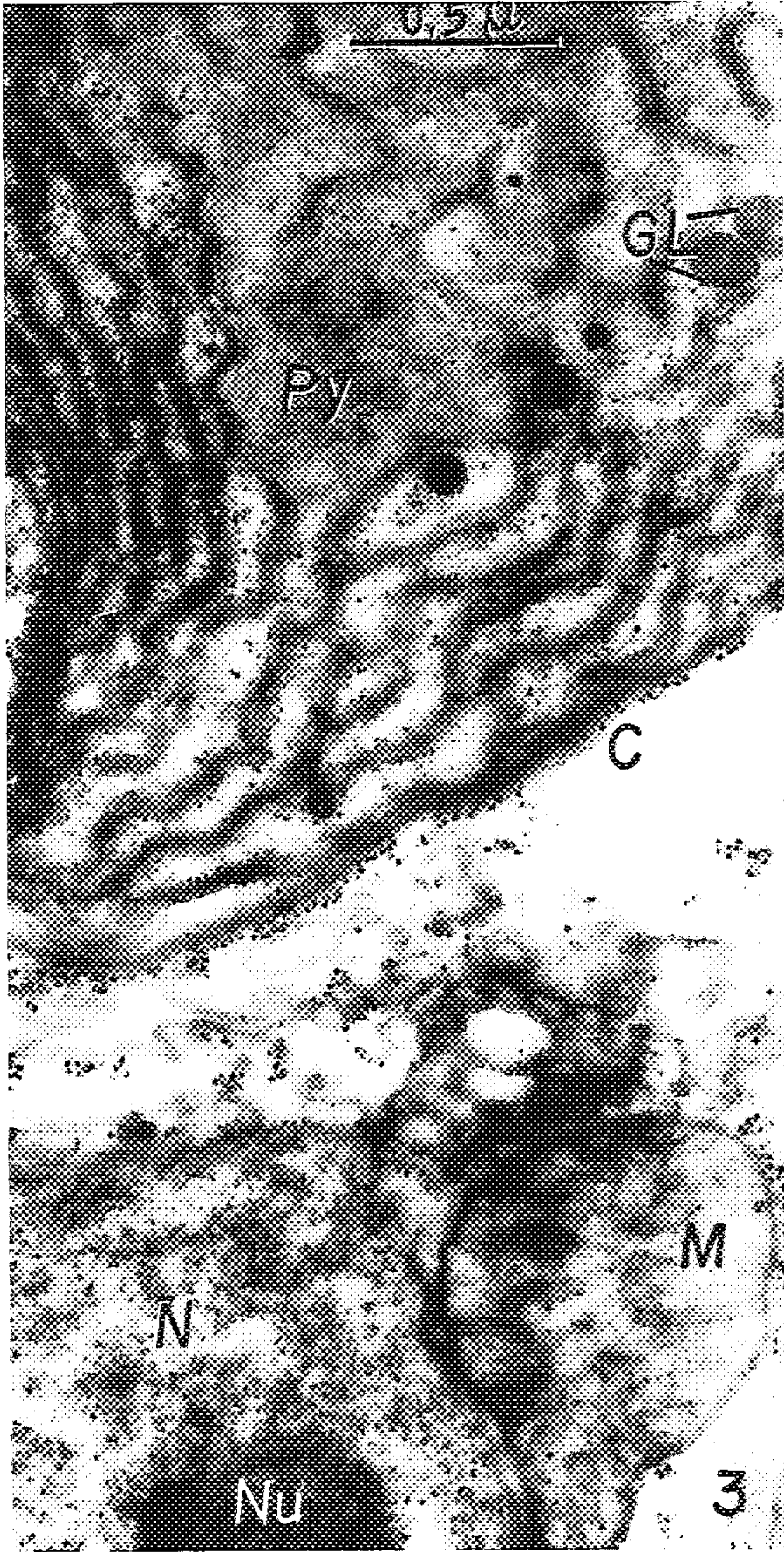
C, chloroplaste; G, appareil de Golgi; GL, gouttelette lipidique; M, mitochondrie; N, noyau; Nu, nucléole; Ph, corps physoïde; Py, pyrénoïde; RE, réticulum endoplasmique; V, vacuole.

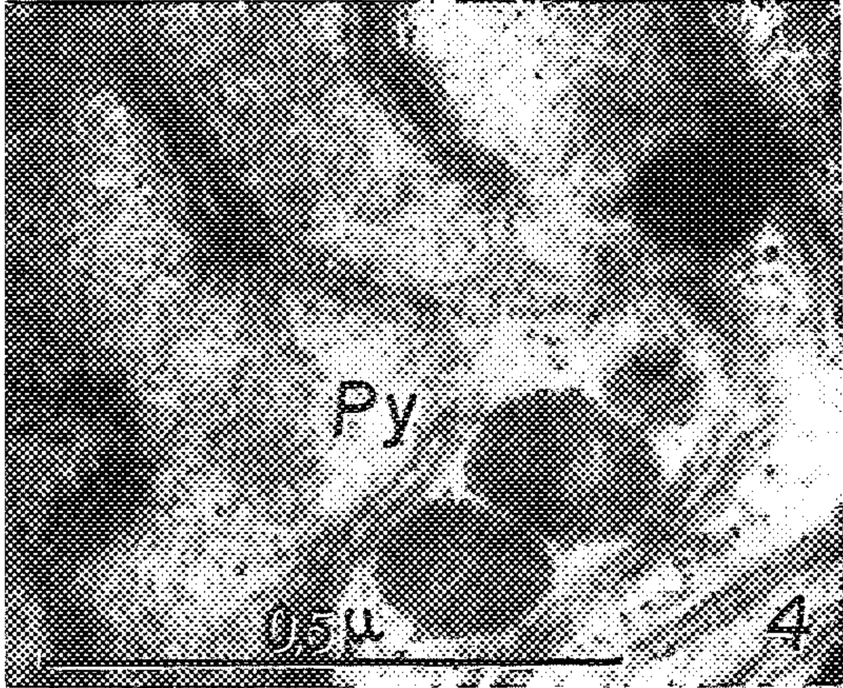
PLANCHE I. — *V. sphærospora*, fixation MnO_4K, 2 %, 1 h.

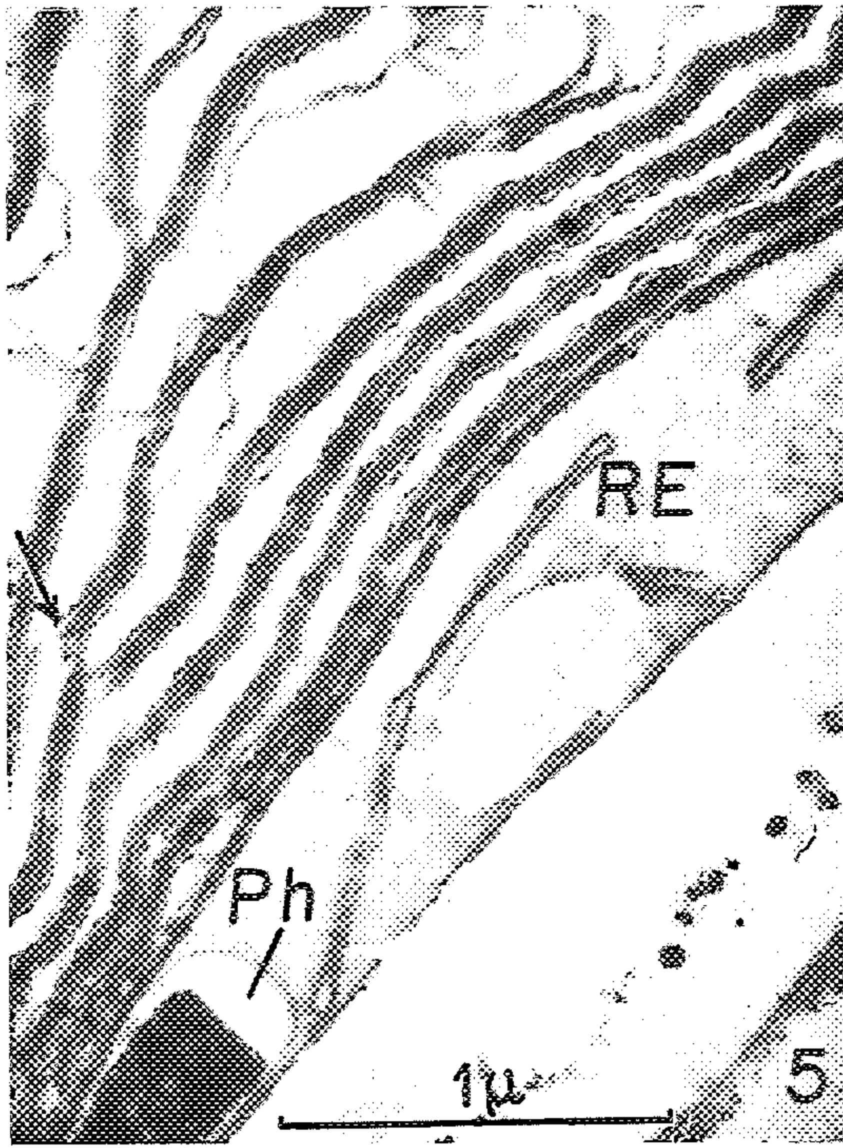
Fig. 1 (G × 30 000).

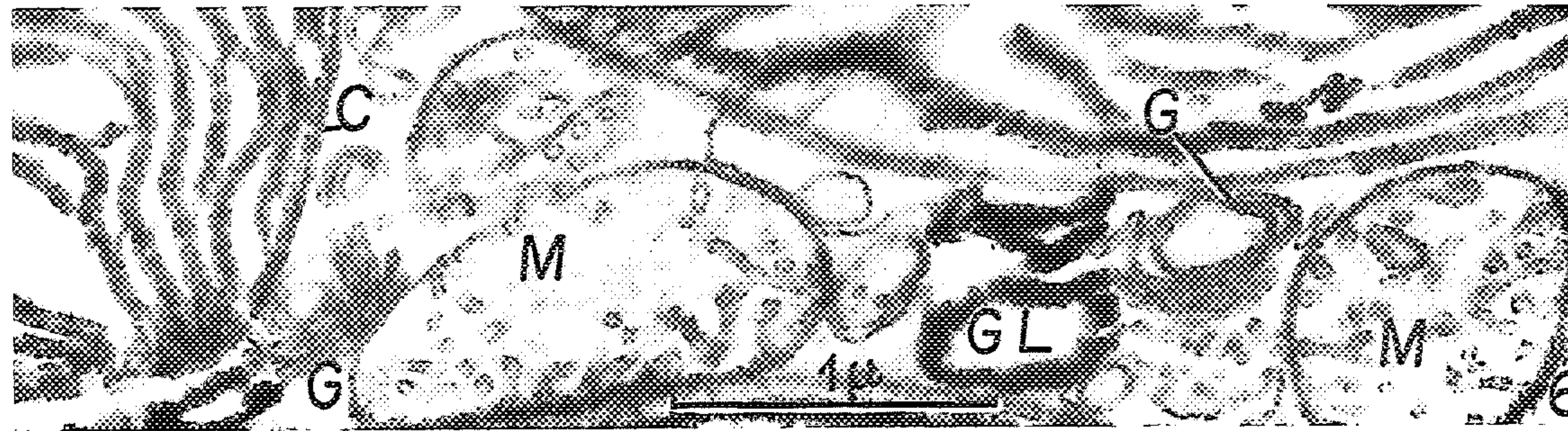
Fig. 2 (G × 51 600).

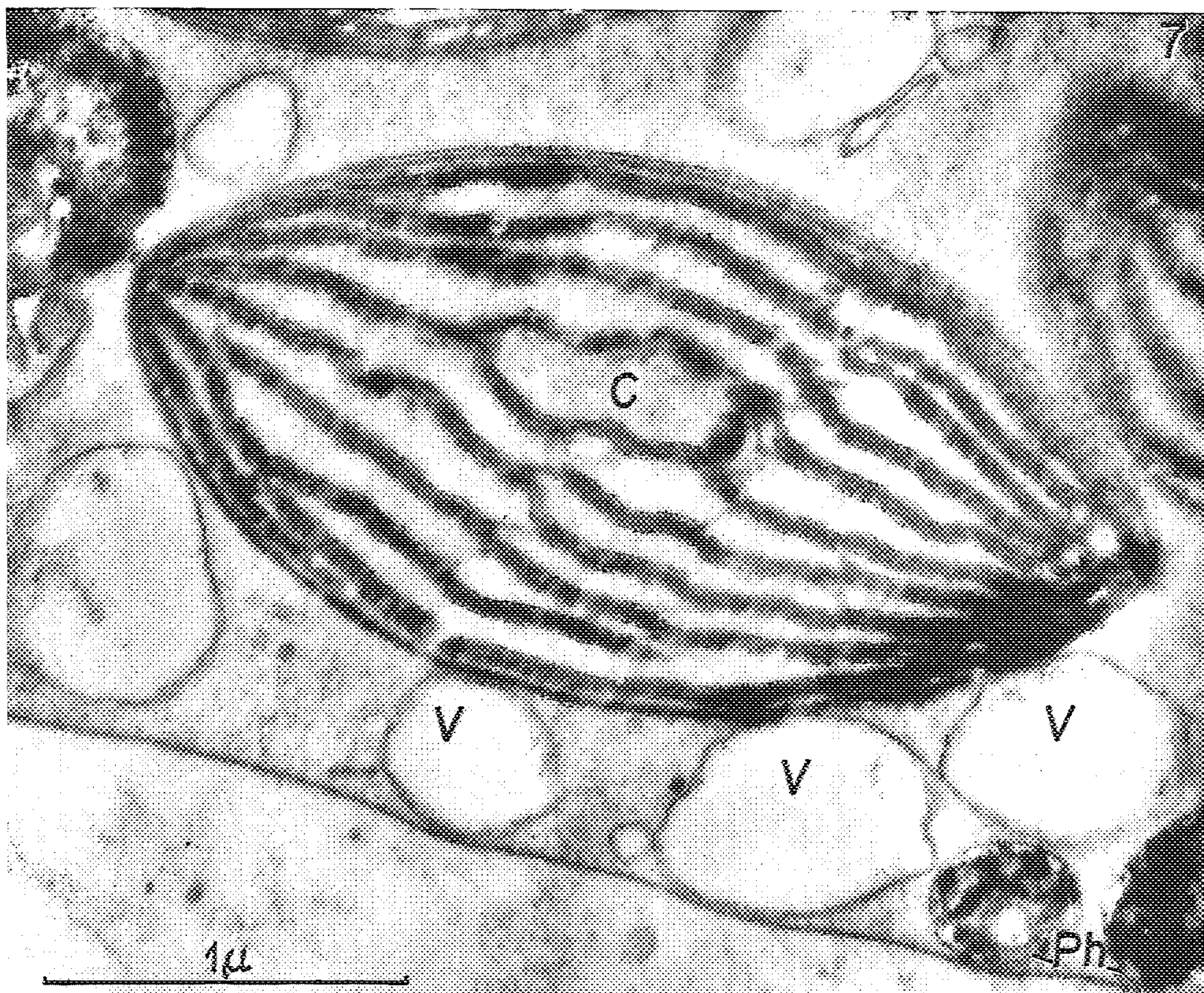

1μ
G
M
M
C
GL
Py
a
1
b
1μ
2

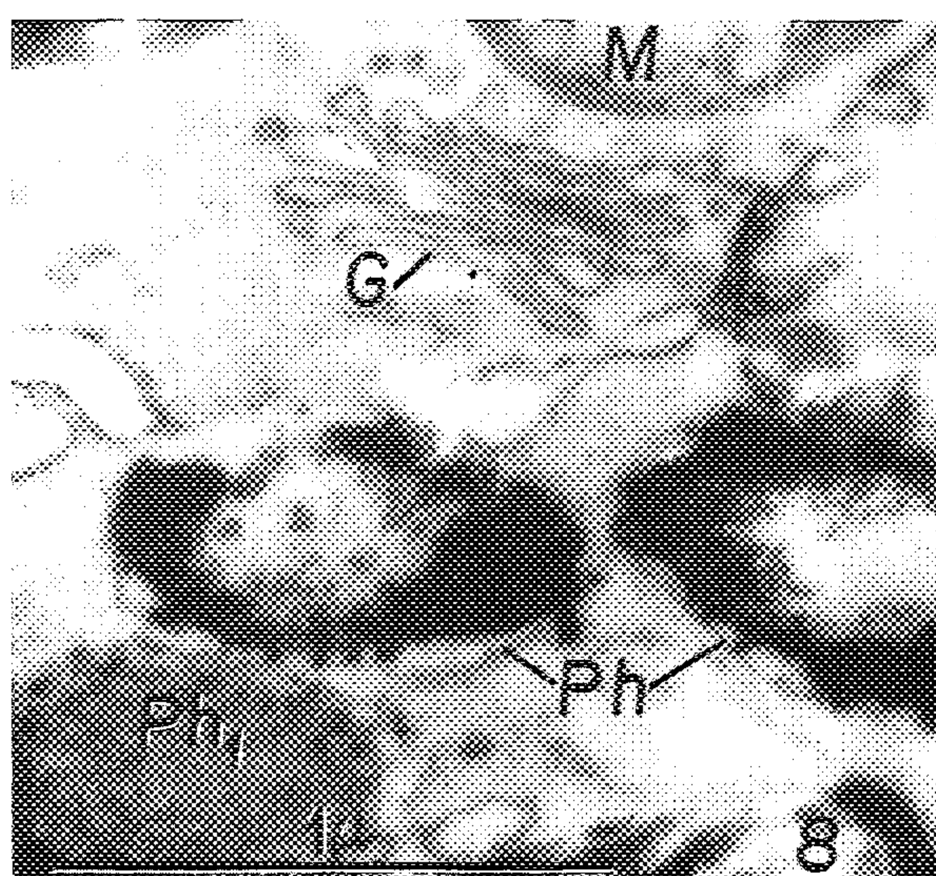

0,5 µ
GL
Py
C
M
N
Nu
3

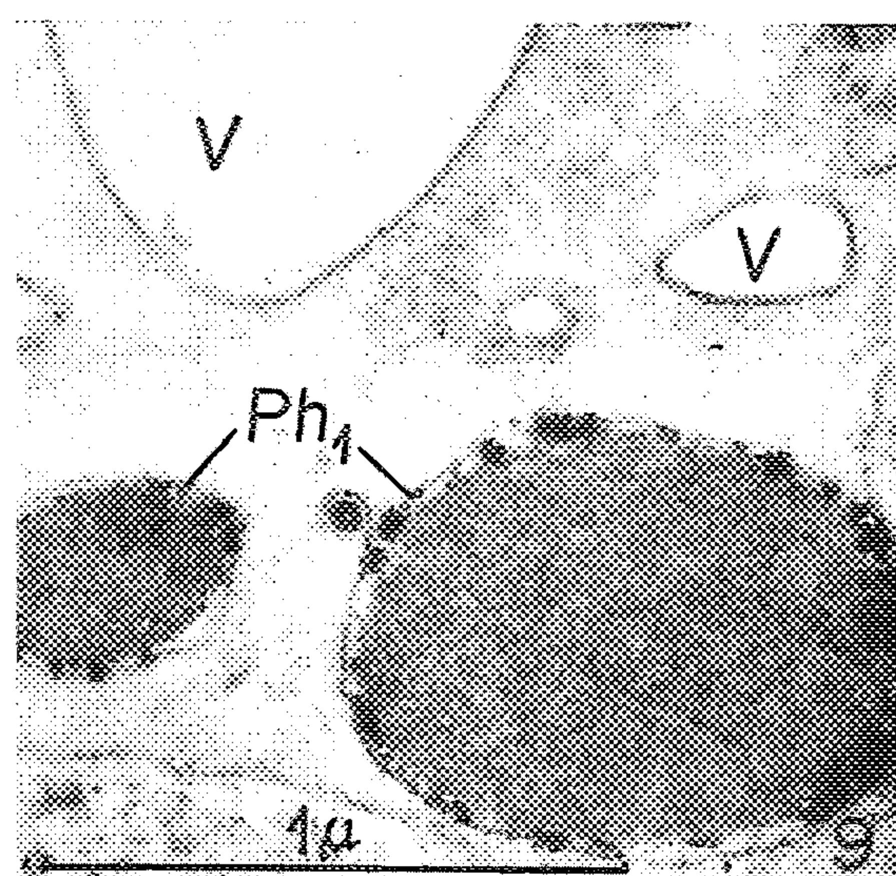

Py
0,5 µ
4

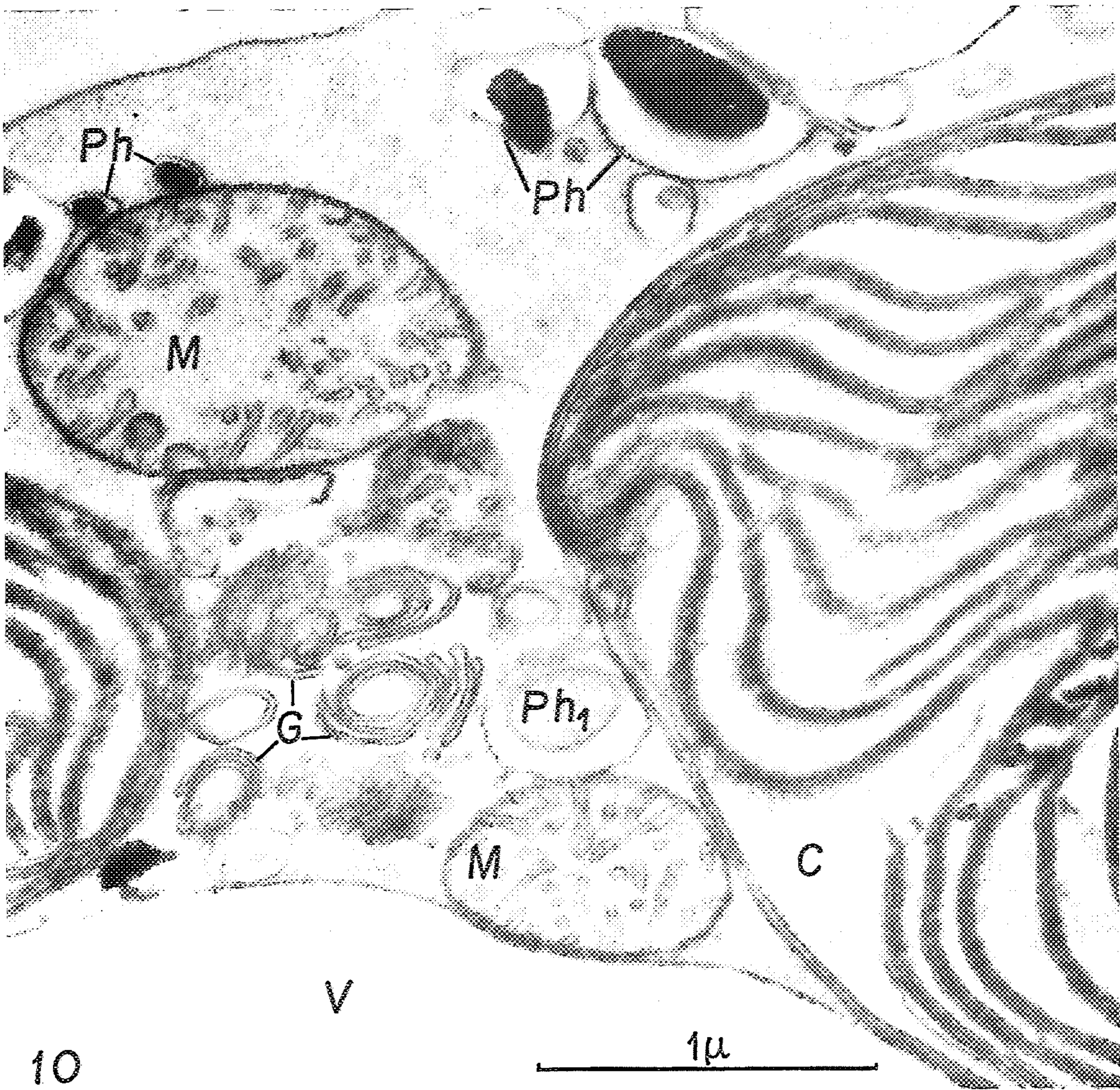

RE
Ph
1µ
5


C
G
M
GL
1µ
M
G
6


7
C
V
V
V
Ph
1μ


M
G
Ph
Ph1
1μ
8


V
V
Ph1
1μ
9


Ph
Ph
M
G
Ph1
M
C
V
1μ
10

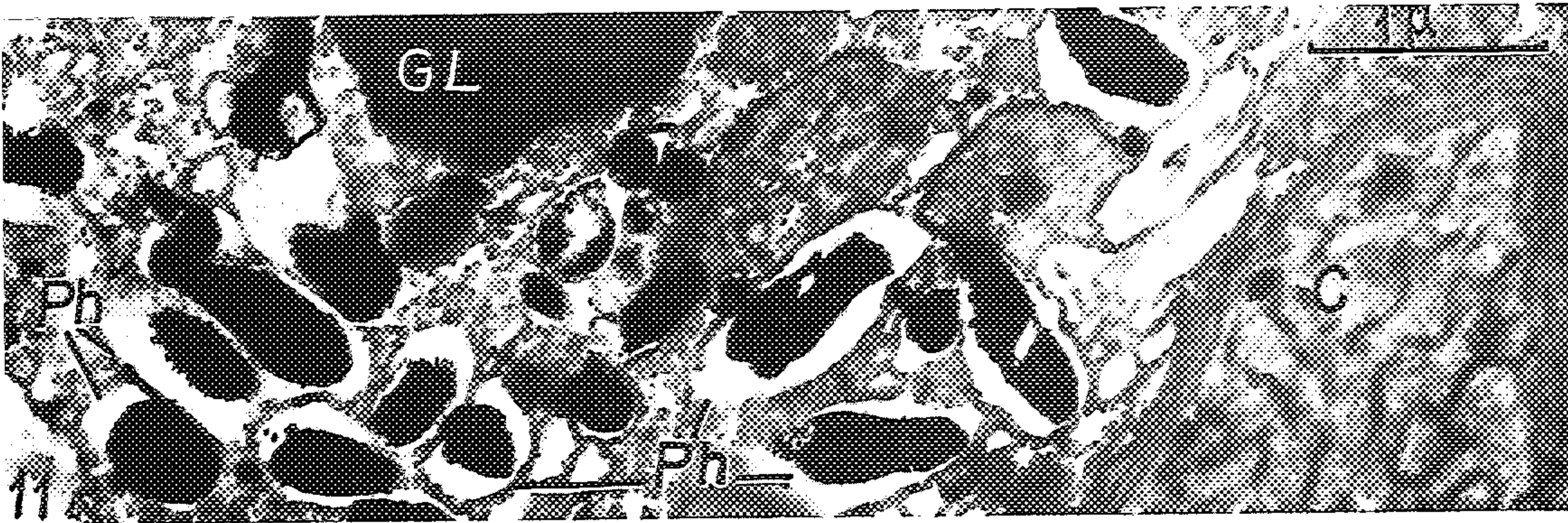

GL
1μ
Ph
C
Ph
11

PLANCHE II. — *V. sphærospora.*

Fig. 3. — Fixation OsO_4, 2 %, 1 h (G × 40 600).

Fig. 4. — Fixation OsO_4, 2 %, 1 h (G × 97 000).

Fig. 5 et 6. — Fixation MnO_4K, 2 %, 1 h (G × 31 350).

PLANCHE III.

Fig. 7 et 8. — *V. geminata*, fixation MnO_4K, 2 %, 1 h 30 mn (G × 45 000).

Fig. 9. — *V. sphærospora*, fixation MnO_4K, 2 %, 1 h (G × 47 680).

PLANCHE IV.

Fig. 10. — *V. sphærospora*, fixation MnO_4K, 2 %, 1 h (G × 45 150).

Fig. 11. — *V. sphærospora*, fixation OsO_4, 2 %, 1 h (G × 22 400).

près vides (V, *fig.* 7 et 9) comme la vacuole axiale (V, *fig.* 10) ou, au contraire, contenir une masse de forme comparable à celle de la vésicule. Dans les clichés, ce contenu, d'apparence rétractée, n'offre pas tout à fait le même aspect dans les deux espèces : très souvent uniformément et totalement opaque aux électrons, chez le *V. sphærospora* (Ph, *planche* IV et *fig.* 5), il est irrégulièrement cavitaire ou grumeleux chez le *V. geminata* (Ph, *fig.* 7 et 8). D'autres vésicules, chez les deux espèces, offrent un contenu granuleux, de densité électronique plus faible (Ph_1, *fig.* 8, 9 et 10). L'extrême discrétion du réticulum endoplasmique (RE, *fig.* 5) ne nous a pas permis d'établir s'il est en relation avec ces inclusions. Les analogies de dimensions (0,3 à 5 μ) et de répartition, les propriétés réductrices semblables vis-à-vis de l'acide osmique et du permanganate, que nous avons constatées en effectuant parallèlement l'étude optique des mêmes espèces, nous conduit à identifier les vacuoles de ce type avec les corps physoïdes des Vauchéries. Dans le domaine optique, ces derniers sont caractérisés par leur colorabilité au moyen du bleu de crésyle, du rouge neutre, du réactif de Lindt et par leur caractère réducteur de l'acide osmique et du nitrate d'argent [([8]), ([9]), ([10])]. Des « vacuoles avec contenu », d'aspect comparable à celui que nous avons noté chez le *V. sphærospora* ont été décrites chez le *V. hamata* par Greenwood ([5]) et des éléments analogues aux corps physoïdes du *V. geminata* ont été observés chez un *Vaucheria sp.* par Giraud ([4]).

Nos observations de l'infrastructure des Vauchéries établissent la nature vacuolaire des corps physoïdes de ces Algues et confirment, ainsi, l'interprétation de G. Mangenot ([8]).

(*) Séance du 14 janvier 1963.

([1]) P. DANGEARD, *Le Botaniste*, 29, 1938, p. 183-265.
([2]) M. LEFORT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2957; 254, 1962, p. 3022.
([3]) S. GIBBS, *J. Ultrastr. Res.*, 4, 1960, p. 127-148.
([4]) G. GIRAUD, *J. Microscopie*, 1, nos 3-4, 1962, p. 251-274.
([5]) A. D. GREENWOOD, *J. exp. Bot.*, 10, 1959, p. 55-68.
([6]) E. HEITZ, *Z. Zellforschung*, Dtsch., 53, 1961, p. 444-448.
([7]) R. HOVASSE et L. JOYON, *Rev. Alg.*, nouv. série, 5, 1960, p. 66-84.
([8]) G. MANGENOT, *Arch. de morph. exp. et gén.*, 9, 1922, p. 325; *Rev. de Cytologie et de Physiologie végétales*, 1, fasc. 2, 1935, p. 93-130.
([9]) P. DANGEARD, *La cellule*, 35, 1924, p. 239-250; *Le Botaniste*, 26, 1934, p. 261-337.
([10]) M. CHADEFAUD, *Thèses*, Paris, 1935.

[*Faculté des Sciences, Orsay (Seine-et-Oise) Institut de Botanique.*]

ALGOLOGIE. — *Sur les organes mâles de* Rissoella verruculosa (*Bertol.*) *J. Ag.* (*Floridées*). Note (*) de M. **Georges Schotter** et Mme **Jacqueline Cabioc'h**, présentée par M. Roger Heim.

Les auteurs rapportent la découverte des organes mâles de *Rissoella verruculosa* en même temps que les résultats fournis par leur étude. Il en ressort que les organes mâles de cette algue constituent pour les Floridées un type nouveau caractérisé par l'étendue et la couleur des sores, la structure de ces sores, le mode de formation des spermatocystes, et le mode d'émission des spermaties.

Parmi les caractères les plus frappants des Algues rouges, il en est un qui mérite d'être souligné et qui concerne les organes reproducteurs mâles de ces algues. Alors que partout ailleurs dans les groupes biologiques, tant animaux que végétaux, les cellules mâles sont flagellées et mobiles, chez ces algues comme chez la plupart des champignons, elles se montrent toujours dépourvues de flagelles et immobiles; ce sont des spermaties incolores, formées et émises à partir de structures unicellulaires qualifiées de noms différents suivant les auteurs et les époques : anthéridies [Grubb ([1]), Fritsch ([2])], spermatanges [Kylin ([3])], spermatocystes [Chadefaud ([4]), Feldmann ([5])], ce dernier terme seul devant être considéré comme valable en définitive [*cf.* Chadefaud, *loc. cit.*, p. 86, note infrapaginale ([1])]. Les spermatocystes tirent leur origine de cellules mères elles-mêmes dérivées de cellules végétatives ordinaires. Il apparaît ainsi sur chaque cellule mère une ou plusieurs protubérances successives, généralement trois, qui, après avoir reçu chacune un noyau, s'isolent par un étranglement et se transforment en spermatocystes. Ceux-ci sont toujours incolores et sont groupés soit en plages translucides d'étendue variable — ce sont alors des sores —, soit en manchons compacts autour de rameaux spécialisés — ce sont alors des réceptacles mâles (*Spermatangienstände* pour les auteurs de langue allemande).

Tels sont les organes mâles des Floridées, Némalionales mises à part. On remarquera que *leur formation est avant tout caractérisée par un bourgeonnement* de cellules mâles à partir d'autres cellules appelées cellules mères. Ce processus général et uniforme (on pourrait presque parler de règle) n'a pas manqué de retenir l'attention des auteurs, de V. Grubb en particulier (*loc. cit.*, p. 250). Il existe pourtant une exception au moins, celle du *Rissoella verruculosa* (Bertol.) J. Ag., dont il nous a été donné de découvrir et d'étudier les organes mâles durant un séjour au laboratoire Arago à Banyuls-sur-Mer.

Ces organes étaient inconnus jusqu'ici chez le *Rissoella* par suite d'une première originalité qui les fait passer inaperçus, alors que chez les Floridées, qu'il s'agisse de sores ou de réceptacles, ils se remarquent généralement très bien pour peu qu'on y porte attention. Cette absence de

manifestation extérieure est due, comme nous le verrons, à la structure de l'appareil mâle lui-même. Celui-ci forme sur les deux faces du thalle un revêtement continu qui s'étend de la base à l'extrémité de la fronde, et résulte d'une transformation assez particulière des cellules corticales externes.

En effet, ces dernières s'allongent fortement jusqu'à atteindre deux fois à deux fois et demie leur longueur habituelle (20-25 μ au lieu de 10-12), et simultanément se différencient pour donner :

— d'une part des éléments allongés et étroits à contenu densément coloré (existence de plastes dans le cytoplasme);

— d'autre part des éléments également allongés, ovoïdes, qui ne sont autres que les cellules mères des spermatocystes.

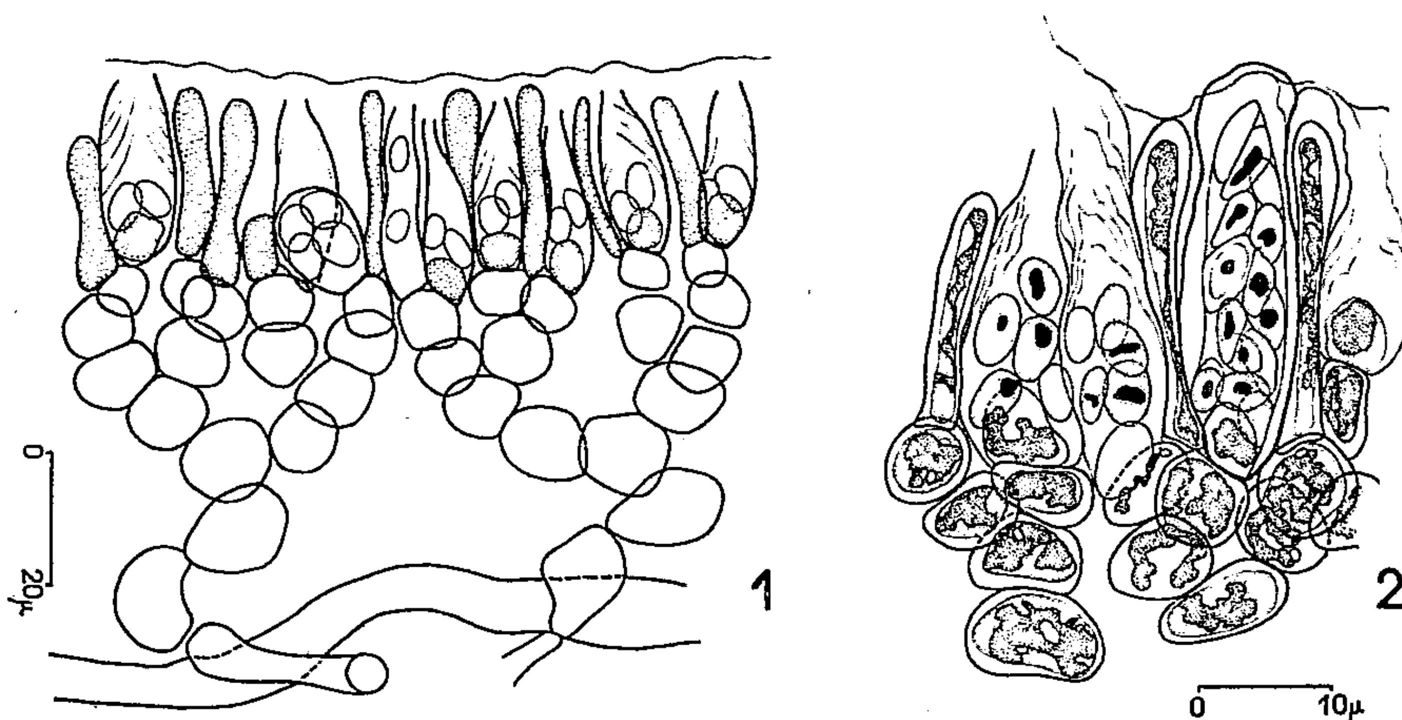


Fig. 1. — Coupe semi-schématique dans un thalle mâle de *Rissoella verruculosa*, montrant la structure du sore (en pointillé les paraphyses ainsi que les résidus internes des cellules mères).

Fig. 2. — Dessin détaillé d'une partie de sore (coloration à l'hématoxyline). Explications dans le texte.

Ceux-ci apparaissent très rapidement de la manière suivante : le contenu de la cellule mère se fragmente selon des cloisons obliques successives qui débutent au sommet de la cellule et donnent naissance, par un *cloisonnement basipète*, à un certain nombre de spermatocystes (14-16) renfermant chacun une spermatie (*fig.* 2). A maturité la partie supérieure de cette sorte de sac se rompt, tandis que sont émises les spermaties et que demeurent des restes des membranes des spermatocystes, l'ensemble prenant l'aspect indiqué par les figures 1 et 2.

Une coupe du thalle montre donc la structure suivante très caractéristique : de part et d'autre, deux couches d'épaisseur égale que constituent un assemblage de cellules stériles allongées, légèrement renflées en massue, enserrant un grand nombre de cellules éclatées, vaguement lagéniformes, vidées au sommet mais encore remplies à la base de spermatocystes et de leurs spermaties (*fig.* 1). L'aspect général est celui d'un sore

de Laminaire où se rencontrent mêlés de même des sporocystes et des paraphyses.

La comparaison de cette structure et de ce mode de formation des organes mâles du *Rissoella* avec ce qui appartient au cas général des Floridées, fait apparaître les particularités suivantes :

1° *L'étendue et la couleur du sore :* il est bifacial et occupe la totalité de la fronde alors qu'il se limite à des plages blanches d'importance variable chez les autres Floridées; il est de plus normalement coloré (et non pas incolore), d'où la similitude d'aspect des plantes mâles avec les autres. Ceci, nous le comprenons maintenant, est dû à la présence de paraphyses colorées.

2° *La structure du sore*, avec ses deux sortes d'éléments, les uns stériles (paraphyses), les autres fertiles (cellules mères avec leurs spermatocystes). Seuls existent chez les autres Floridées les éléments fertiles.

3° *Le mode de formation des spermatocystes :* ceux-ci prennent naissance à partir d'un découpage interne de la cellule mère, qui laisse intacte son enveloppe et ne semble pas total; ainsi que nous l'avons constaté, il demeure toujours un résidu à la base (*fig.* 1 et 2). Ce mode de formation ne correspond donc pas au cas général décrit plus haut : celui d'un bourgeonnement des spermatocystes par les cellules mères. Autrement dit les *spermatocystes sont endogènes chez* Rissoella *et exogènes dans le cas général.*

4° *Le mode d'émission des spermaties.* Généralement, chaque spermatocyste s'ouvre séparément à l'extérieur et y vide son contenu; les cellules mères ne participent pas au processus d'émission. Ici, au contraire, ce sont les cellules mères qui s'ouvrent vers l'extérieur tandis que se gélifient les cloisons des spermatocystes et que sont libérées les spermaties; celles-ci sortent par la déchirure apicale de la cellule mère. Ce mode d'émission n'est pas sans rappeler celui des zoïdes des sporocystes pluriloculaires des Ectocarpales (Phéophycées).

Toutes ces particularités font de *Rissoella verruculosa* une Floridée pourvue d'un type nouveau d'appareil mâle, lequel soulève d'ailleurs des problèmes de terminologie et d'interprétation dont nous réservons la discussion pour une publication plus détaillée. Nous nous bornerons à souligner que les faits rapportés viennent à l'appui d'autres (structure du rameau carpogonial, mode de développement du gonimoblaste) déjà constatés par Kylin, et qui l'ont amené à créer la famille monotype des Rissoellacées ([6]).

(*) Séance du 28 janvier 1963.

([1]) V. M. Grubb, *J. Linn. Soc. London*, Botany, 47, 1925, p. 177-225.

([2]) F. E. Fritsch, *The structure and reproduction of the algæ*, II, *Phæophyceæ, Rhodophyceæ, Myxophyceæ.* University Press, Cambridge, 1945.

([3]) H. Kylin, *Anatomie der Rhodophyceen* in *Handbuch der Pflanzenanatomie*, Hersg. K. Linsbauer, Abt. II, Bd 6, Teil 2, Berlin, 1937,

(1) M. CHADEFAUD, *Les végétaux non vasculaires, Cryptogamie*, in *Traité de Botanique systématique* par M. CHADEFAUD et L. EMBERGER, Masson et Cie, Paris, 1960.

(5) J. FELDMANN, *Les Algues*, in *Précis de Botanique* par M. CHADEFAUD, J. FELDMANN, Y. DE FERRÉ, H. GAUSSEN et C. LEREDDE, Masson et Cie, Paris, 1963.

(6) H. KYLIN, *Die Florideenordnung Gigartinales*, Lunds Univ. Arsskr., N. F. Avd 2, Bd. 28, Nr 8, 1932.

(*Laboratoire de Biologie végétale marine,*
Faculté des Sciences, Paris.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de bourgeons surnuméraires végétatifs présents sur la cyme unipare scorpioïde du* Nicotiana glutinosa *L.* Note (*) de Mme **Janine Diomaiuto-Bonnand**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La cyme du *N. glutinosa* porte, à l'aisselle de bractées de numéro d'ordre variable, des bourgeons surnuméraires végétatifs plus ou moins développés.

Nous avons précédemment décrit la cyme du *N. glutinosa* (1) et montré comment elle s'édifiait par suite du fonctionnement d'une série de bourgeons s'engendrant les uns les autres et donnant chacun une fleur et une bractée axillant un nouveau bourgeon (2).

Nous avons montré, d'autre part, comment l'un de ces bourgeons pouvait exceptionnellement modifier son fonctionnement pour donner naissance à un rameau végétatif (3).

Nous envisagerons ici le cas normal où les bourgeons se relaient les uns les autres en fonctionnant tous de la même manière pour édifier la cyme; les fleurs se succèdent alors sans interruption ainsi que les bractées jusqu'à la mort de la plante (*fig.* 1 et 1 *bis*).

A l'état adulte, les bractées sont normalement dépourvues de bourgeons. Dans un certain nombre de cas cependant, nous avons pu observer des petits bourgeons à l'aisselle de certaines bractées, bourgeons que l'on doit considérer comme *surnuméraires* puisque le bourgeon principal qu'elles axillaient à l'état jeune a donné un élément du sympode.

1° Ces bourgeons se situent à des *niveaux variables*, mais c'est principalement à la *base de la cyme* dans la région où les fleurs n'ont pas un développement normal qu'on les rencontre le plus fréquemment. En effet, chez le *N. glutinosa* les premières fleurs de la cyme très souvent (principalement sur les pieds cultivés en serre) se flétrissent et tombent sans donner de fruits (*fig.* 1, les fleurs de Fl. T à 3, et *fig.* 2, les fleurs de Fl. T à 6). Mais cela cependant ne peut être considéré comme un fait général, car il nous a été donné de rencontrer de tels bourgeons au-dessus de régions porteuses de fruits, à l'aisselle de bractées de numéro d'ordre élevé comme la 25e ou la 30e bractée. On en trouve également très fréquemment à l'aisselle de la *dernière feuille* F_n qui axille la cyme. On en trouve enfin à l'aisselle des bractées supplémentaires *stériles* que l'on rencontre à la base des fleurs 1, 2 ou 3 (à l'opposé de la bractée fertile correspondante) (*fig.* 1 et 1 *bis*). On ne peut les qualifier de surnuméraires, puisque le bourgeon principal est absent; ils possèdent cependant les mêmes caractéristiques : même moment d'apparition, mêmes aspects morphologique et histologique.

2° Le *développement* de ces bourgeons s'arrête précocement, le nombre total de feuilles ne dépassant pas 10 en général. Ils peuvent quelquefois devenir inflorescentiels (l'apex se transforme en fleur terminale et la

dernière feuille axille une petite cyme) mais, le plus souvent, le bourgeon se flétrit et meurt avec la plante à l'état végétatif; la dissection à la loupe binoculaire montre un petit apex très légèrement bombé entouré de deux à

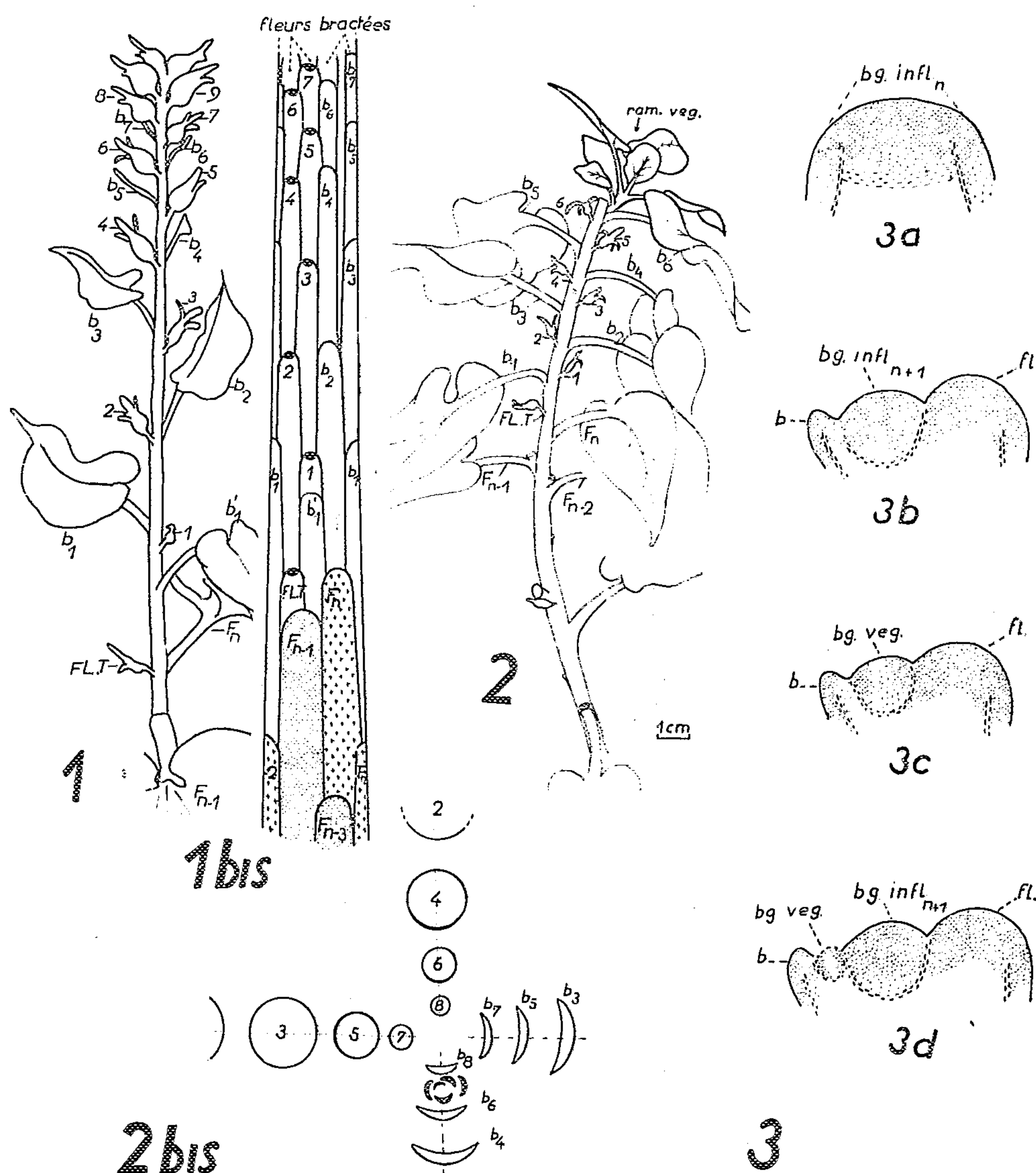


Fig. 1. — Cyme normale du *N. glutinosa*.

Fig. 1 *bis*. — Développement dans un plan de la cyme figurée en 1 montrant la répartition des fleurs sur deux orthostiques et la répartition des bractées sur deux autres orthostiques.

Fig. 2. — Début de développement d'un rameau (ram. vég.) né à l'aisselle de la 6e bractée b_6. L'inflorescence a été sectionnée au-dessus de la 6e bractée, ainsi que tous les bourgeons ou rameaux de la portion végétative.

Fig. 2 *bis*. — Diagramme correspondant à la figure 2.

Fig. 3. — *a* à *d*, diverses possibilités d'évolution du bourgeon inflorescentiel (*voir* explication dans le texte).

F, feuille de l'axe végétatif; Fl. T, fleur terminant l'axe végétatif; 1, 2, 3, ..., fleurs successives; *b*, bractée fertile; *b'*, bractée stérile; a. i., anneau initial.

trois primodiums. Nous avons pu, néanmoins, obtenir leur développement *en rameaux* assez importants par des sections de tous les bourgeons nés à l'aisselle des feuilles végétatives d'une part, et de la portion inflorescentielle située au-dessus du bourgeon considéré d'autre part. Les rameaux obtenus avaient 20 à 30 cm et portaient 15 à 30 feuilles dont la dernière axillait ou non une cyme normale. Les figures 2 et 2 *bis* montrent le début de développement d'un tel rameau à partir d'un bourgeon né à l'aisselle de la 6ᵉ bractée b_6.

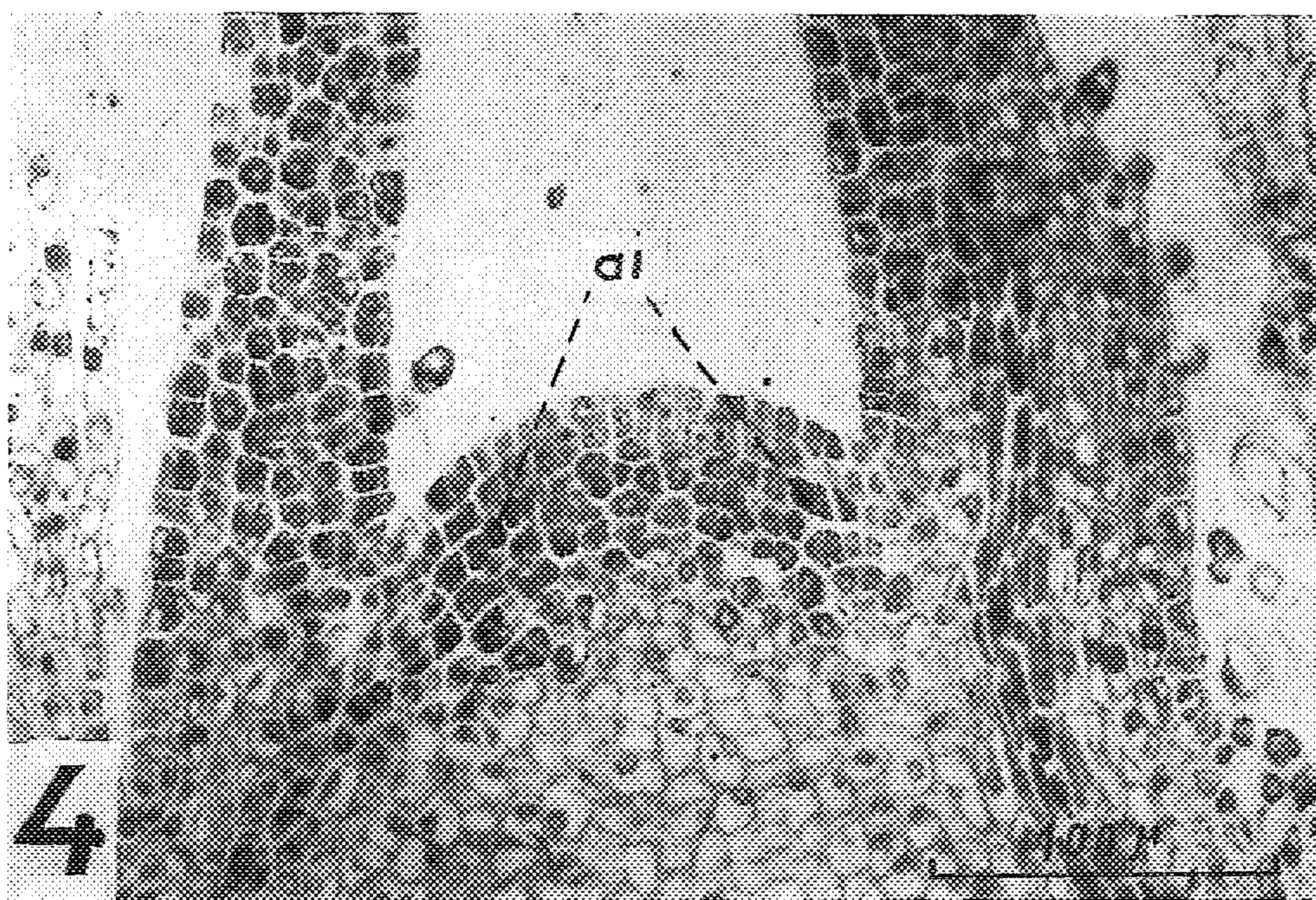


Fig. 4. — Apex d'un bourgeon né à l'aisselle de la première bractée fertile b_1 (coupe longitudinale axiale). La coloration par le mélange vert de méthyle-pyronine met en évidence l'anneau initial a. i.

3° Des coupes ont été pratiquées dans différents apex de bourgeons situés à des niveaux variables. Les *coupes histologiques* et *histochimiques* montrent la zonation caractéristique des apex végétatifs quelle que soit la nature de la formation axillante : bractée fertile, bractée stérile ou dernière feuille (*fig.* 4).

Ces bourgeons ne prenant naissance qu'accidentellement à l'aisselle de bractées de numéro d'ordre variable, il ne nous a pas été possible d'en suivre l'ontogénie. Il est très vraisemblable cependant que leur formation est assez tardive, par rapport à celle du bourgeon axillaire principal correspondant; en effet, sur les nombreuses jeunes inflorescences disséquées à la loupe, de tels bourgeons ont été rencontrés au début de leur développement, sous forme de minuscules massifs homogènes, alors que la fleur

correspondante était totalement achevée et que 7 à 12 nouvelles fleurs s'étaient déjà formées.

Conclusion. — On voit que la cyme du *N. glutinosa* peut présenter à des niveaux divers, mais particulièrement à sa base, certaines « *tendances* » végétatives (4). Les schémas de la figure 3 expliquent les diverses possibilités d'évolution du bourgeon inflorescentiel *bg. infl.*$_n$ figuré en 3 *a*. En 3 *b* est représenté le cas normal : le bourgeon se résoud en une fleur *fl.* en un nouveau bourgeon inflorescentiel *bg. infl.*$_{n+1}$ et en une bractée *b*. En 3 *c* est figuré un cas de réversion : le bourgeon, qui prend naissance entre la fleur et la bractée, est végétatif *bg. vég.*; il donnera un rameau quelquefois très important (jusqu'à 60 feuilles). En 3 *d*, le bourgeon qui naît entre la fleur et la bractée est normal, c'est-à-dire inflorescentiel, mais un bourgeon *surnuméraire végétatif* prend naissance plus tardivement entre lui et la bractée (celui-ci a été dessiné en pointillés sur le schéma afin d'indiquer sa formation tardive).

(*) Séance du 28 janvier 1963.
(1) J. Bonnand, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1531.
(2) J. Bonnand, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1498.
(3) J. Diomaiuto-Bonnand, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1140.
(4) Elle est sans doute à rapprocher par là des « cimes entremêlées de rameaux » signalées par les frères Bravais, *Ann. Sc. Nat.*, 2e série, 7, 1837, p. 309.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Modifications de la croissance de la plantule de Lupin blanc* (Lupinus albus *L.*) *provoquées par une diminution expérimentale des réserves.* Note (*) de M. **Roger Buis**, présentée par M. Raoul Combes.

Il est bien connu que l'ablation d'une partie des réserves de la graine modifie la croissance de la plantule qui en résulte, mais les résultats ne semblent pas les mêmes chez toutes les espèces. Rappelons le cas classique du Melon ([1]), ([2]) chez lequel s'observe un équilibre quantitatif pondéral entre les organes quelle que soit l'importance de l'opération. Il apparaît néanmoins que la diminution des réserves réduit davantage le poids sec de l'hypocotyle que celui de la racine. Chez le Blé, l'excision d'une partie de l'albumen influe beaucoup plus sur la croissance en longueur des racines que sur celle du coléoptile ([3]).

Dans le cadre de nos travaux sur la croissance du Lupin blanc (*Lupinus albus* L.) ([4]), nous avons examiné les conséquences de la suppression d'une partie des cotylédons sur le développement de cette espèce. Nos observations concernent les quatre séries suivantes de plantules après une croissance résiduelle durant 15 jours :

T : plantules témoins, avec deux cotylédons intacts;
1 : plantules ne possédant que deux moitiés de cotylédon;
2 : plantules ne possédant qu'un seul cotylédon;
3 : plantules ne possédant qu'un demi-cotylédon.
(Chaque série comprenant 28 plantules en moyenne).

Cette durée de l'expérience correspond pratiquement à l'achèvement de toute croissance, aussi bien chez les individus opérés que chez les témoins.

Pour apprécier aussi exactement que possible les effets de la diminution des réserves, nous avons envisagé la croissance dimensionnelle et la croissance pondérale.

1. *Croissance dimensionnelle.* — Le tableau ci-dessous résume ces résultats.

Tous les organes ne réagissent pas également à la diminution expérimentale des réserves. Les organes épicotylédonnaires sont les plus sensibles : ce sont ceux qui se développent le plus tard, à une époque où il est logique de penser que les réserves puissent jouer facilement un rôle limitant. L'extrême variabilité de ces organes ne permet pas de comparer entre elles les séries 1 et 2. Mais il est clair que les folioles sont moins atteintes que les pétioles, ce qui se traduit morphologiquement, chez les plantules opérées, par un pourcentage élevé de feuilles à pétiole plus court que les folioles. Chez les plantules normales, au contraire, les pétioles sont généralement plus longs que les folioles.

TABLEAU I.

Dimensions des différents organes en fin de croissance.

	Dimensions moyennes chez les témoins : (mm ou mm³).	Écarts des plantules opérées par rapport aux témoins (%). — Série. 1.	2.	3.
Racine (taille)	287,00	25,4	22,5	49,0
Hypocotyle (Taille)	177,82	2,3	11,5	31,7
Hypocotyle (Diamètre)	3,71	9,0	9,4	20,4
Hypocotyle (Volume)	1918,89	19,1	27,4	56,8
Épicotyle (taille)	14,84	90,2	69,4	-
Pétioles (taille) (*)	37,45	84,3	62,9	-
Folioles (taille) (**)	11,57	52,9	45,7	-

(*) Taille moyenne des pétioles des deux premières feuilles.
(**) Taille moyenne des folioles centrales des deux premières feuilles.

La croissance de la *racine* est, elle aussi, nettement réduite, l'écart par rapport aux témoins apparaissant très précocement, alors que les réserves *sembleraient* encore loin d'être épuisées.

L'*hypocotyle*, qui était l'organe le plus grand dans l'embryon, est celui dont la croissance en longueur est la moins influencée par l'ablation d'une partie des cotylédons. La différence entre l'élongation de cet organe chez les plantules à « deux moitiés de cotylédon » et celles à « un seul cotylédon » s'explique aisément si l'on considère que, dans ce dernier cas, la surface de contact de l'hypocotyle avec les tissus nourriciers est réduite de 50 % par l'enlèvement d'un cotylédon entier. La comparaison avec la série à « demi-cotylédon » montre bien que l'allongement, pour une même surface d'entrée des éléments nutritifs, est fonction directe de leur quantité globale.

En conséquence, les réserves semblent réparties uniformément à l'intérieur des cotylédons, ainsi que cela a déjà été signalé chez d'autres végétaux.

A partir des mesures de diamètre, nous avons estimé le volume de l'hypocotyle, en l'assimilant à un cylindre. Les nombres cités représentent nécessairement une approximation, dont l'importance, toutefois, ne saurait fausser les comparaisons d'une série à l'autre. Ces données nous permettent de situer la croissance dans l'espace, ce qui est une représentation plus complète du phénomène dont nous reparlerons plus loin.

2. *Croissance pondérale.* — L'excision d'une partie des réserves entraîne une diminution quelquefois considérable du poids des organes, ainsi que le montrent les chiffres suivants :

Le poids sec total des plantules opérées est réduit d'une manière assez sensiblement proportionnelle à l'amputation subie. Le rendement *global* de la formation des organes est donc le même que chez les témoins. Mais,

d'un organe à l'autre, nous retrouvons pondéralement le même ordre de sensibilité que celui enregistré dans les variations de taille, c'est-à-dire, par ordre décroissant : épicotyle, feuilles, racine, hypocotyle.

TABLEAU II.

Poids des différents organes en fin de croissance.

	Poids frais.				Poids secs.			
	Poids frais pour 100 plantules témoins (g).	Écarts des plantules opérées par rapport aux témoins (%). — Série. 1.	2.	3.	Poids secs pour 100 plantules témoins (g).	Écarts des plantules opérées par rapport aux témoins (%). — Série. 1.	2.	3.
Cotylédons (*)	103,414	1,3	2,1	14,5	8,550	5,9	5,9	2,2
Racine	49,114	39,3	37,2	61,3	2,779	46,3	42,7	65,3
Hypocotyle	158,000	18,0	24,0	52,9	7,764	27,0	29,9	60,6
Épicotyle	6,286	94,6	79,8	97,9	0,364	92,1	80,5	96,0
Pétioles (**)	8,979	90,4	73,6		0,579	87,9	73,4	
Folioles (**)	7,936	79,7	73,6		0,771	74,7	68,6	
Autres feuilles + Apex	1,021	88,2	74,7		0,093	82,5	70,3	
TOTAL	334,750	36,3	38,0	65,3	20,900	42,6	44,7	70,0

(*) Pour les cotylédons, les écarts sont calculés sur la base d'une même quantité de ces organes chez les plantes opérées et chez les témoins.
(**) Total des deux premières feuilles.

Les différences entre les écarts, par rapport aux témoins, en poids frais et en poids secs reflètent les variations d'hydratation des tissus. Racine et hypocotyle ont de plus fortes teneurs en eau chez les plantes opérées, l'inverse ayant lieu pour les feuilles. Dans la comparaison des écarts de taille et des écarts pondéraux, il faut considérer que la taille ne constitue qu'un paramètre de la croissance dimensionnelle. A ce sujet, la croissance de l'hypocotyle nous est mieux connue que celle des autres organes : les deux sortes de mensurations réalisées nous permettent de conclure que la réduction de poids sec de cet organe est supérieure à la réduction de son volume. Beaucoup plus que les variations de teneurs en eau — qui, dans ce cas, ne sont que de 0,4 à 0,8 % —, cette constatation met en évidence l'influence quantitative et qualitative de l'excision d'une partie des réserves sur le phénomène de croissance.

Il faut noter que le poids final des tissus de réserves — compte tenu de la réduction initiale qui les affectait — varie peu. Du moins est-il évident que, *globalement*, les plantes opérées n'épuisent pas plus leurs réserves que les plantes témoins, ce qui indique l'existence d'un certain équilibre entre les cotylédons d'une part, et le reste de la plantule d'autre part. Au sein de celle-ci, toutefois, les proportions relatives de certains organes varient considérablement.

En d'autres termes, chez le Lupin, le développement d'une plantule privée d'une partie de ses réserves aboutit à l'établissement d'un équilibre organique pondéral différent de celui des plantules normales.

TABLEAU III.

Proportions pondérales des différents organes en fin de croissance (%).

	Poids frais.				Poids secs.			
Série	T.	1.	2.	3.	T.	1.	2.	3.
Cotylédons	30,9	23,9	24,4	19,1	40,9	37,7	34,8	34,8
Racine	14,7	14,0	14,9	16,4	13,3	12,5	13,8	15,3
Hypocotyle	47,2	60,7	57,8	64,1	37,1	47,2	47,1	48,7
Organes épicotylédonnaires	7,2	1,4	2,9	0,4	8,7	2,6	4,3	1,2

Conclusions. — Cet ensemble de données quantitatives met en évidence l'*inégale sensibilité des divers organes du Lupin à la quantité de réserves disponibles*. Une diminution de celles-ci :

— réduit fortement la croissance en longueur et en poids de la *racine*;

— agit relativement peu sur l'allongement de l'*hypocotyle*, mais beaucoup plus sur son poids;

— modifie, en conséquence, les « *croissances relatives* » des différentes parties de la plantule.

Nous préciserons ultérieurement le détail de ces processus.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) P. CHOUARD et G. TEISSIER, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1513 et 1976.

(2) S. A. GOULD, R. PEARL, T. I. EDWARDS et J. R. MINER, *Ann. Bot.*, 48, 1934, p. 575-599.

(3) J. RICARD, *Bull. Muséum Hist. nat. Marseille*, 12, 1952, p. 93-103; *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1816.

(4) R. BUIS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 156.

(*École Nationale Supérieure Agronomique, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur deux inhibiteurs radiculaires.* Note (*) de M. **Paul-Émile Pilet**, présentée par M. Raoul Combes.

Nombreuses sont les publications qui ont été consacrées à l'étude des inhibiteurs et des accélérateurs dans les racines et que la biochromatographie sur papier a permis de mettre en évidence ([1]). Nous résumerons, dans ce travail, quelques résultats préliminaires concernant deux systèmes d'inhibiteurs (β et I), isolés dans les racines du *Lens culinaris*, et dont la teneur varie : 1° avec l'âge des racines et 2° suivant qu'elles sont cultivées à l'obscurité ou à la lumière.

Technique. — Nous n'entrerons pas dans des détails de méthodes qui ont été exposés ailleurs ([2]), mais nous rappellerons qu'après *lyophilisation*, le matériel (pointes de racines cultivées sur papier filtre) est traité par l'éther ([3]), le méthanol ([4]) ou l'éthanol ([5]), selon des techniques spéciales, pour l'*extraction* des composés actifs. La *séparation* se fait par chromatographie sur papier (Whatman n° 1) avec, comme solvant, le mélange : 80 % isopropanol, 10 % ammoniaque (28 %), 10 % eau. Le *dosage biologique* est réalisé avec notre test racine du *Lens* ([6]).

Mise en évidence des inhibiteurs. — L'examen des histogrammes montre l'existence, dans les pointes de racines du *Lens*, de deux groupes d'inhibiteurs que nous avons convenu d'appeler ([7]) :

l'inhibiteur β : R_f 0,70-0,85;

l'inhibiteur I : R_f 0,15-0,30.

Les diverses techniques d'extraction utilisées ne permettent d'ailleurs pas de récolter également bien ces inhibiteurs. Les résultats donnés dans le *tableau* montrent en effet que :

1° l'inhibiteur β, quel que soit le mode d'extraction choisi, est toujours plus actif — ou plus abondant — que l'inhibiteur I;

2° le méthanol paraît être le meilleur solvant de l'inhibiteur β alors que c'est l'éthanol qui permet d'extraire le mieux l'inhibiteur I.

Nature des inhibiteurs. — Sans nous arrêter aux propriétés biochimiques et physiologiques de ces composés (qui feront l'objet d'une publication plus importante), disons que nous n'avons que peu de renseignements sur l'inhibiteur I ([8]). L'inhibiteur β, par contre, est mieux connu. Isolé en 1952 ([9]), on le retrouve dans les racines du blé ([10]), dans celles du pois ([11]), de la lentille ([12]), de la fève ([13]), de la tomate ([14]) et dans les tubercules de pomme de terre ([15]). Cet inhibiteur pourrait contenir de l'acide salicylique ([16]) ou être formé par des composés phénoliques ([17]). Il agit sur les α-amylases ([18]), les échanges respiratoires, en contrôlant l'entrée des phosphates ([19]) et peut-être sur le catabolisme auxinique ([20]).

Variations avec l'âge des racines. — L'inhibiteur β (extrait au méthanol) et l'inhibiteur I (extrait à l'éthanol) augmentent progressivement avec

l'âge (longueur) des racines (*fig.* 1). Il semble toutefois que la concentration de l'inhibiteur β s'accroît plus nettement que celle de l'inhibiteur I. Remarquons, entre parenthèses, que nos essais ne portent que sur le dosage biologique de ces composés.

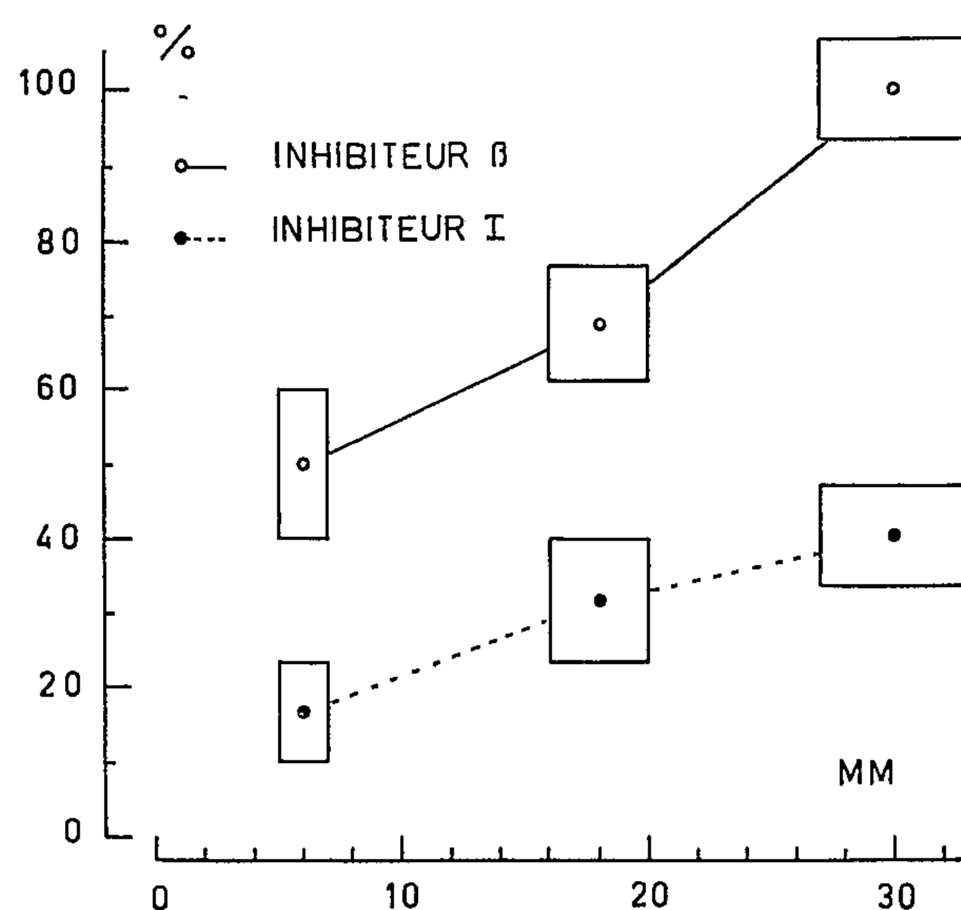


Fig. 1. — Variation du taux d'inhibiteurs β et I en fonction de la longueur (en millimètres) des racines (âge).

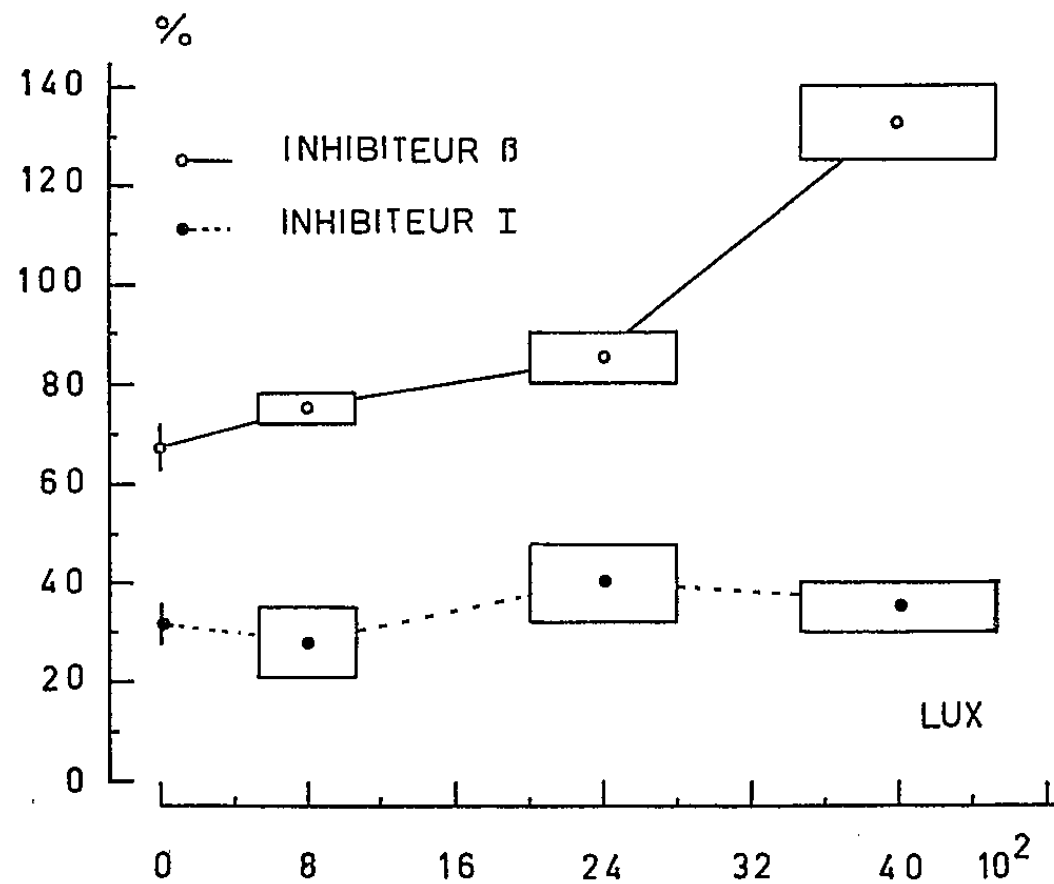


Fig. 2. — Variation du taux d'inhibiteurs β et I en fonction de l'éclairement (en lux).

Variations sous l'action de la lumière. — Des racines ont été cultivées à la lumière (800, 2 400 et 4 000 lx) et lorsqu'elles mesurent 18 mm ± 2, ont servi à l'extraction des inhibiteurs. Il est intéressant de noter (*fig.* 2) que :

1° la teneur en inhibiteur β augmente constamment avec un accroissement de l'éclairement;

2° par contre, l'inhibiteur I semble peu sensible à l'action de la lumière.

Discussion. — L'accumulation des inhibiteurs endogènes, au fur et à mesure que la racine s'allonge, semble devoir être un phénomène général ([21]) qui accompagne d'ailleurs l'accroissement progressif du taux en auxines ([22]). Il y a là une possibilité nouvelle d'explication de cette limitation de la vitesse d'élongation des racines.

L'action de la lumière sur l'inhibiteur β est évidente; nos résultats confirment donc certaines observations récentes ([23]). Là encore, cette augmentation d'un inhibiteur endogène permettrait d'expliquer l'inhibition progressive de la croissance des racines exposées à la lumière ([24]).

Teneur comparée en inhibiteurs β et I des racines du Lens.

Emploi de trois techniques d'extraction à base d'éther, de méthanol et d'éthanol. Longueur moyenne des racines : 18 mm ± 2. Poids du matériel employé : 5 gr (poids frais). Les valeurs moyennes sont données, pour l'ensemble des R_f correspondants, en pour-cent d'inhibition du test racine.

Solvant d'extraction.	Inhibiteur β (R_f 0,70 — 0,85).	Inhibiteur I (R_f 0,15 — 0,30).
Éther	23 ± 4	11 ± 2
Méthanol	69 ± 7	11 ± 4
Éthanol	11 ± 3	32 ± 5

(*) Séance du 28 janvier 1963.

([1]) P. E. Pilet, *Les phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961, p. 374.
([2]) P. E. Pilet, *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.*, 67, 1961, p. 525.
([3]) P. Larsen, *Physiol. Plant.*, 8, 1955, p. 343.
([4]) D. A. Thurman et H. E. Street, *J. exp. Bot.*, 11, 1959, p. 188.
([5]) A. N. Lahiri et L. J. Audus, *J. exp. Bot.*, 11, 1960, p. 341.
([6]) P. E. Pilet, *Rev. gén. Bot.*, 65, 1958, p. 605; P. E. Pilet, M. Kobr et P. A. Siegenthaler, *Rev. gén. Bot.*, 67, 1960, p. 573.
([7]) P. E. Pilet, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2399; P. E. Pilet, *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.*, 67, 1961, p. 525; P. E. Pilet, *Année biologique*, 1963 (sous presse).
([8]) J. A. Bentley, *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 9, 1958, p. 47; P. E. Pilet, *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.*, 67, 1961, p. 525.
([9]) T. A. Bennet-Clark, M. S. Tambiah et N. P. Kefford, *Nature*, 169, 1952, p. 452.
([10]) K. Lexander, *Physiol. Plant.*, 6, 1953, p. 406; Y. Masuda, *Physiol. Plant.*, 15, 1962, p. 780.
([11]) L. J. Audus et R. Tresh, *Physiol. Plant.*, 6, 1953, p. 451; L. J. Audus et B. E. S. Gunning, *Physiol. Plant.*, 11, 1958, p. 685.
([12]) P. E. Pilet, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2399; P. E. Pilet, *Rev. gén. Bot.*, 65, 1958, p. 605; P. E. Pilet, *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.*, 67, 1961, p. 525.
([13]) A. N. Lahiri et J. L. Audus, *J. exp. Bot.*, 11, 1960, p. 341.
([14]) D. A. Thurman et H. E. Street, *J. exp. Bot.*, 11, 1959, p. 188.
([15]) S. Housley et W. C. Taylor, *J. exp. Bot.*, 9, 1958, p. 458.
([16]) E. Köves, *Act. Biol.*, 3, 1955, p. 1957.
([17]) J. G. Torrey, *Physiol. Plant.*, 9, 1956, p. 370.
([18]) T. Hemberg et I. Larsson, *Physiol. Plant.*, 14, 1961, p. 861.
([19]) N. G. Marinos et T. Hemberg, *Physiol. Plant.*, 13, 1960, p. 571.
([20]) J. G. Torrey, *Physiol. Plant.*, 12, 1959, p. 873.
([21]) E. Libbert, *Planta*, 50, 1957, p. 25.
([22]) P. E. Pilet, *Experientia*, 7, 1951, p. 262; P. E. Pilet, *Handbuch d. Pflanzenphysiologie*, 14, 1961, p. 784.
([23]) Y. Masuda, *Physiol. Plant.*, 15, 1962, p. 780.
([24]) P. E. Pilet, *Phyton*, 4, 1953, p. 247.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Lausanne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence d'une substance de type gibbérelline dans les filets staminaux d'une Graminée* (Zea Mays *L.*). Note (*) de M. **Jean Schaeverbeke**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les filets staminaux de *Zea mays* contiennent, au moment de l'anthèse, une substance à action biologique de type gibbérelline qui, par chromatographie dans deux systèmes différents de solvants, présente les mêmes R_f que les gibbérellines A_1 et A_3.

J'ai signalé précédemment [1] l'action stimulante de la gibbérelline A_3 sur l'allongement *in vitro* des filets staminaux de *Pennisetum typhoideum* L. Rich et de *Poa annua* L., isolés de la fleur quelques jours avant l'anthèse. Des résultats analogues ayant été obtenus avec de nombreuses espèces de Graminées (*Zea mays* L., *Lolium perenne* L., *L. italicum* A. Braun, *Tripsacum dactyloides* L., *Alopecurus agrestis* L., etc.), j'ai recherché la présence éventuelle de cette substance ou d'un composé à effets comparables dans les filets staminaux, au moment où se manifeste leur élongation rapide, caractéristique de l'anthèse.

Technique. — Le prélèvement d'une quantité suffisante de filets en cours d'allongement présente de grandes difficultés en raison des petites dimensions de ces organes qui sont enfermés entre les glumelles et se dessèchent rapidement aussitôt après leur élongation.

Des expériences préliminaires sur des extraits de filets staminaux d'*Alopecurus agrestis* m'ayant permis de conclure à l'existence de substances gibbérelliques, je me suis adressé, pour effectuer des essais plus précis, au Maïs (variété choisie : I. N. R. A. 200) dont les fleurs mâles sont facilement accessibles, groupées en panicules unisexuées, et présentent des filets relativement grands, dont la croissance n'est pas trop rapide :

— poids frais approximatif d'un filet de Maïs avant son allongement : 40 à 50 μg (20 000 à 25 000 filets pèsent donc 1 g);

— temps d'allongement d'un filet : 30 à 45 mn à 22-25°C.

Les filets récoltés un à un à la pince (2 g environ pour chaque expérience) sont plongés aussitôt dans 100 ml d'alcool éthylique maintenu à 0°C.

Dans un essai préliminaire, l'extrait alcoolique a été traité selon la méthode de Radley [2]. Mais l'absence à peu près totale de pigments rend cette purification inutile et l'extrait brut peut être directement chromatographié après concentration à 1 ml environ.

Chromatographie. — L'extrait alcoolique est chromatographié sur papier Whatman n° 1. Deux solvants ont été successivement utilisés : butanol-ammoniaque 3/1 [3] et isopropanol-ammoniaque-eau 10/1/1 [4].

Lorsque le solvant a parcouru environ 30 cm, le chromatogramme est séché et découpé en 11 bandes transversales correspondant aux valeurs successives du R_f : — 0,05 à + 0,05 (R_f 0); 0,05 à 0,15 (R_f 0,1), etc. 0,95

à 1,05 (R_f 1). Chaque bande est elle-même réduite en petits fragments et éluée par quatre immersions successives dans une quantité totale de 150ml d'alcool éthylique. Les éluats évaporés à sec sous pression réduite, sont repris par une quantité connue d'alcool éthylique ou d'eau contenant 0,1 % de mouillant (tween 80).

Résultats. — L'activité des différents éluats sur la croissance a été éprouvée d'une part sur le Pois de senteur (*Lathyrus odoratus* L. var. Cupidon) [5] et d'autre part sur le Maïs (*Zea mays* L., mutant dwarf-1) [6].

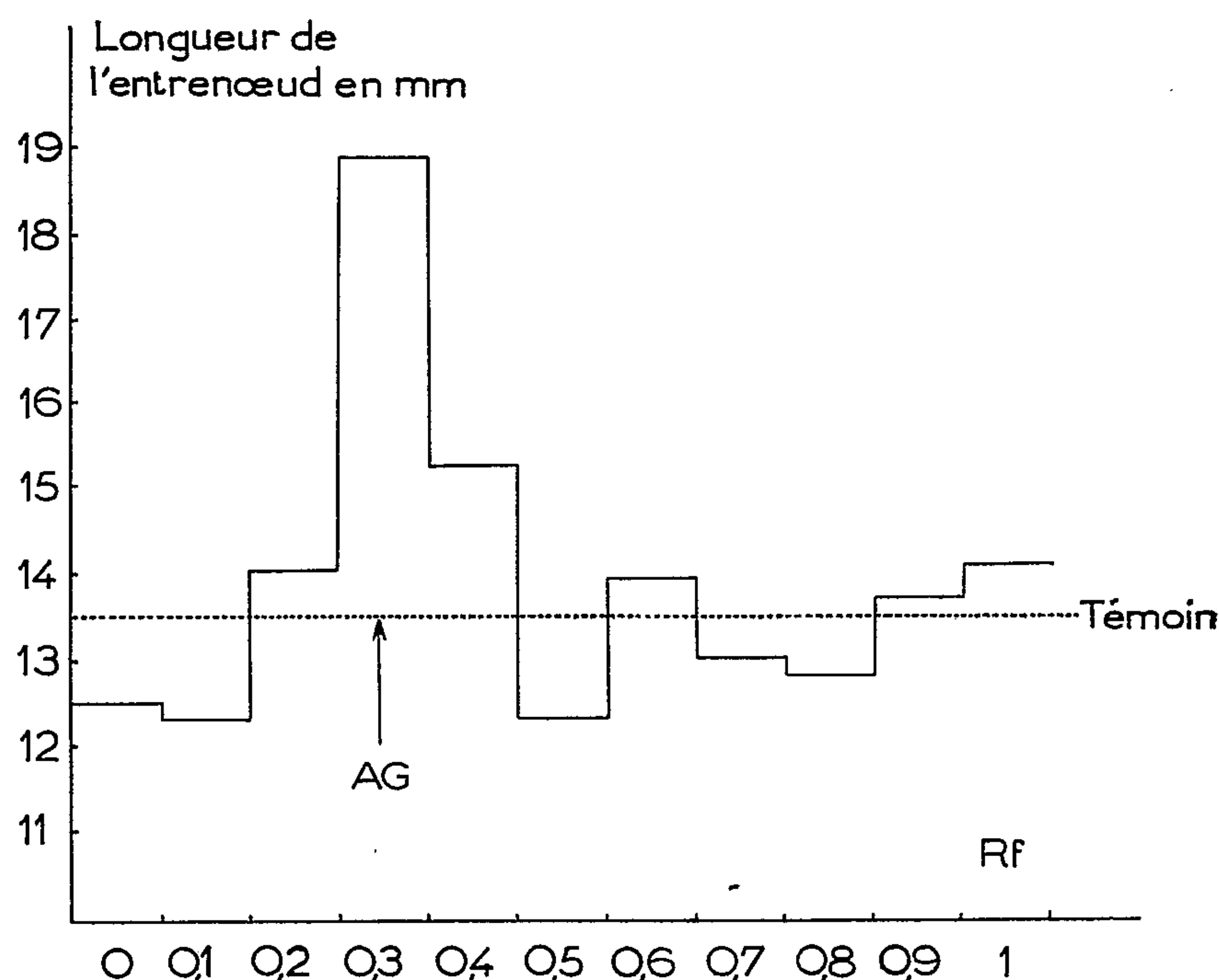


Fig. 1. — Test Pois de senteur : Action des éluats des différents R_f après chromatographie dans le solvant butanol-ammoniaque. L'activité de chaque éluat est éprouvée sur 20 pois de senteur. La flèche indique le R_f de la gibbérelline A_3 (A-G).

1° *Test Pois de senteur.* — L'extrait brut utilisé avant chromatographie manifeste une activité sur la croissance (accroissement de 132 % par rapport au témoin), mais il est assez toxique et altère plus ou moins rapidement les bourgeons terminaux.

La série des éluats séparés par chromatographie m'a donné les résultats exprimés par les graphiques ci-après :

a. Éluats obtenus à partir du solvant butanol-ammoniaque : une stimulation de croissance significative (probabilité de quasi-certitude calculée par le *t* de Student : 99,9 %) est observée pour l'extrait correspondant à la valeur du R_f 0,3 (*fig.* 1).

b. Dans le cas du solvant isopropanol-ammoniaque-eau, des résultats analogues sont obtenus pour les valeurs du R_f 0,4 et 0,5 (*fig.* 2).

Ces valeurs de R_f sont tout à fait comparables à celles qui ont été trouvées par Kawarada [7] et Phinney [8], pour les gibbérellines A_1 et A_3 notamment, en utilisant les mêmes systèmes de solvants.

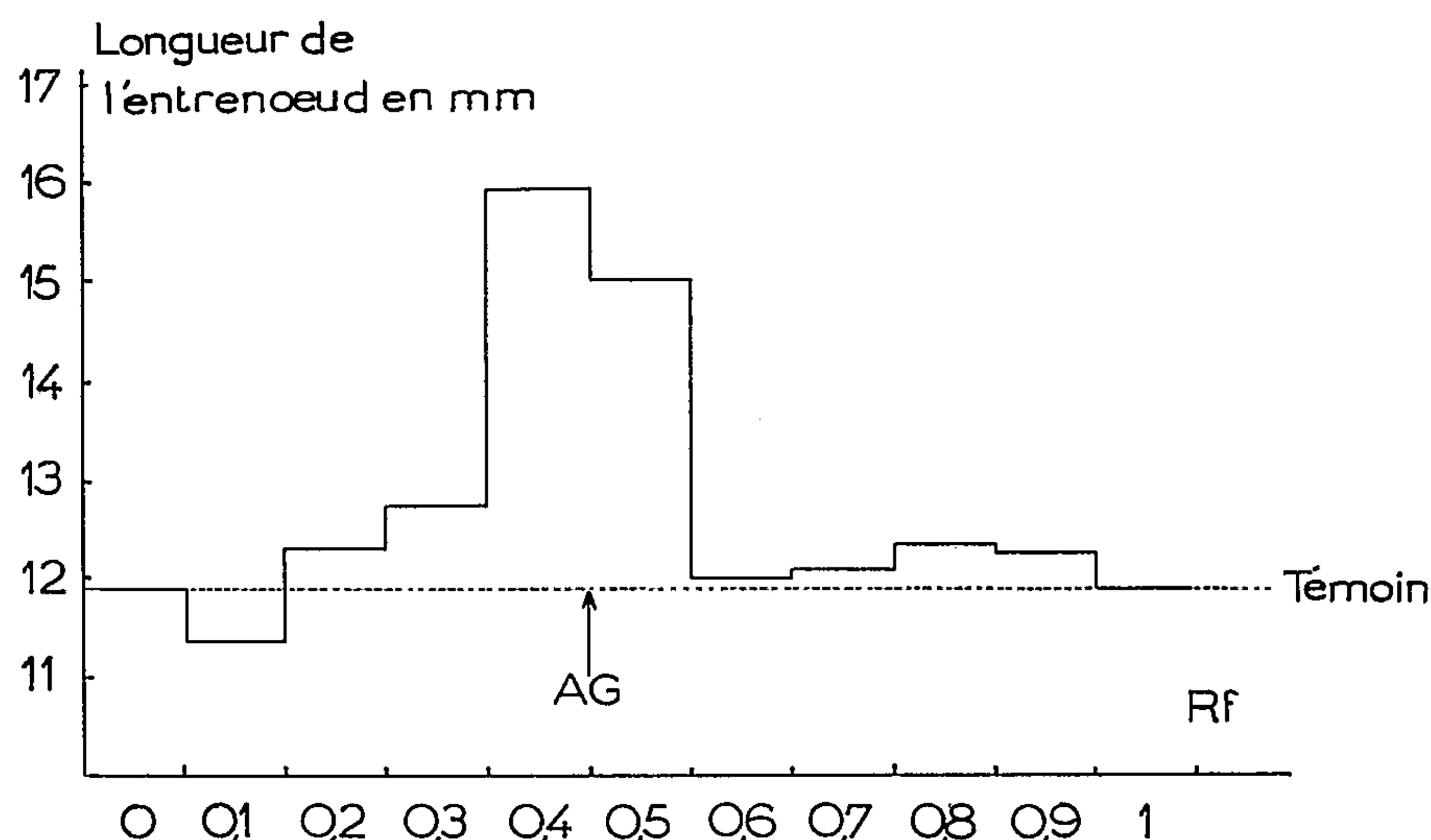


Fig. 2. — Test Pois de senteur : Action des éluats des différents R_f après chromatographie dans le solvant isopropanol-ammoniaque-eau. L'activité de chaque éluat est éprouvée sur 20 pois de senteur. La flèche indique le R_f de la gibbérelline A_3 (A-G).

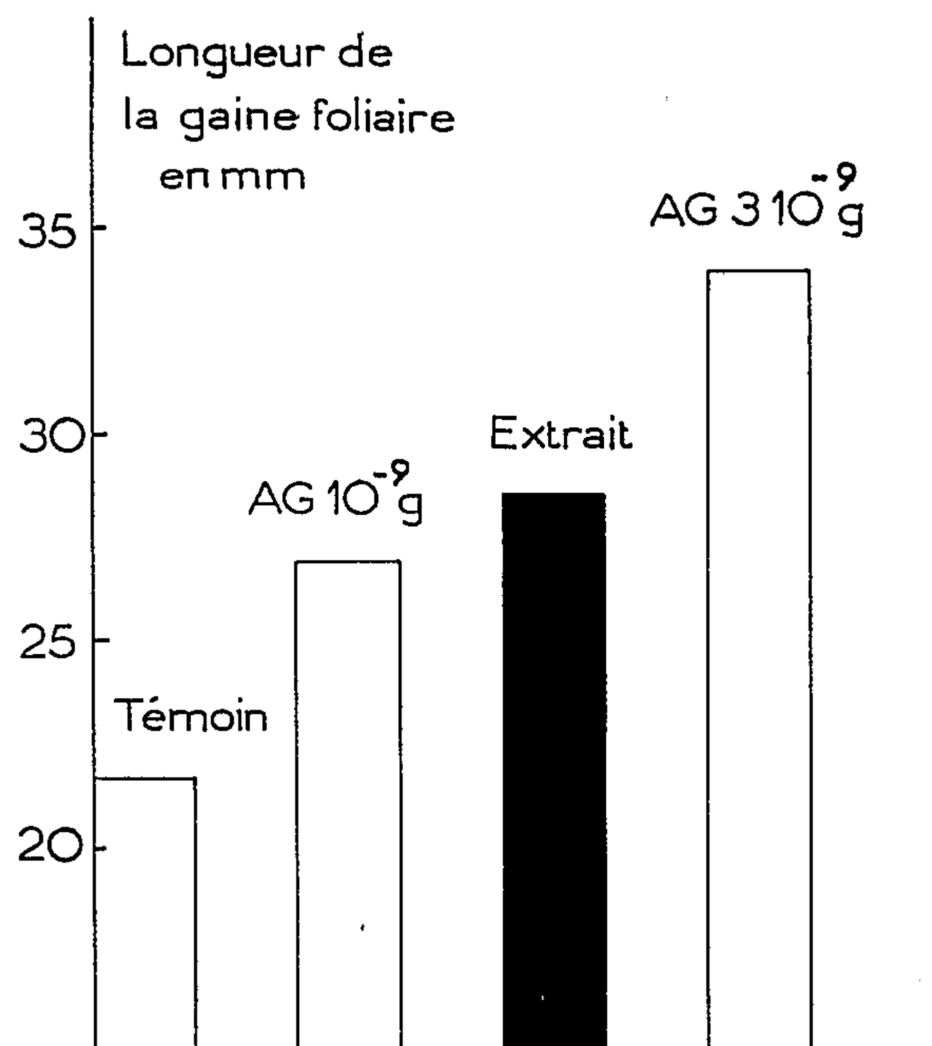


Fig. 3. — Test Maïs : Évaluation de l'activité de l'extrait de filets staminaux en équivalent de gibbérelline A_3(A-G). Moyenne des résultats obtenus sur 10 plantes pour chaque essai.

2° *Test Maïs*. — Après chromatographie dans le solvant isopropanol-ammoniaque-eau, ce sont également les éluats de R_f 0,4 et 0,5 qui présentent seuls une activité sur la croissance.

Dans une autre série d'essais, j'ai cherché à évaluer approximativement, à l'aide de ces extraits, la quantité de substance active présente dans les filets. La figure 3 montre les résultats observés sur la croissance de la gaine foliaire du Maïs dwarf-1 : après chromatographie dans le solvant isopropanol-ammoniaque-eau, un extrait obtenu à partir de 25 mg de filets, de R_f 0,4-0,5, provoque une stimulation de croissance légèrement supérieure à celle qui correspond à l'application de 10^{-9} g de gibbérelline A_3 par plante. Malgré l'imprécision de cette méthode, on peut en déduire que 1 g de filets renfermerait environ 5.10^{-8} g d'équivalent gibbérelline A_3.

Afin de vérifier que la substance active ne provient pas du pollen, inévitablement entraîné au cours de la récolte des filets, une expérience témoin a été effectuée avec 150 mg de pollen de Maïs. Les essais se sont montrés négatifs, avant comme après chromatographie.

D'autre part, aucune substance d'action analogue aux gibbérellines n'a pu être mise en évidence dans les filets staminaux de l'*Albizzia julibrissin* Willd. (extrait obtenu à partir de 4 g de filets). L'anthèse est cependant marquée chez cette Mimosacée par un allongement notable des filets, moins brutal toutefois que chez les Graminées.

Conclusion. — Ces expériences permettent de montrer qu'il existe, dans les filets staminaux des Graminées en cours d'allongement, une substance dont l'action paraît identifiable à celle des gibbérellines.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1176.
(2) M. Radley, *Ann. Bot.*, 1958, 22, p. 297-307.
(3) A. J. Mac Comb et D. J. Carr, *Nature*, 181, 1958, p. 1548-1549.
(4) Y. Murakami, *Bot. Mag. Tokyo*, 72, 1959, p. 438-442.
(5) P. W. Brian et J. F. Grove, *Endeavour*, 16, 1957, p. 161-171.
(6) B. O. Phinney, *Genetics*, 42, 1956, p. 185-189.
(7) A. Kawarada et Y. Sumiki, *Bull. Agric, Chem. Soc. Japan*, 23, 1959, p. 343-344.
(8) B. O. Phinney et al., *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 43, 1959, p. 398-404.

(*Laboratoire de Biologie Végétale S.P.C.N., Paris.*)

ANTHROPOLOGIE. — *Proposition d'une méthode pratique pour la détermination des types crâniens.* Note (*) de M. **Robert-P. Charles**, présentée par M. Jean Piveteau.

Depuis un siècle environ que se poursuivent des recherches anthropologiques, tant sur les populations modernes que sur les populations anciennes, on s'est surtout efforcé de mettre en évidence des types régionaux, dont les caractéristiques imprécises ne permettaient qu'une étude de la répartition géographique de chaque caractère considéré séparément, et rendaient illusoire tout essai de classification scientifique des types humains.

Le système de classification fondé sur la structure crânienne, proposé par F. Falkenburger dès 1939 (1), permet en revanche de déterminer le type de chaque sujet indépendamment de ses origines géographiques ou ethniques. Des circonstances défavorables n'ont pas permis aux travaux de ce savant de bénéficier de la diffusion qui convenait, et nombreux sont ceux qui, les ignorant totalement, continuent à utiliser une classification géographique, fondée sur des *a priori*, qui, surtout en Anthropologie archéologique, ne permet aucune conclusion scientifiquement valable.

En adaptant le système de Falkenburger à l'ensemble des populations anciennes de la rive européenne de la Méditerranée, nous avons pu mettre en évidence les mouvements démographiques qui se sont produits dans cette partie du monde pendant les IIIe et IIe millénaires avant Jésus-Christ, et apprécier leur amplitude et leurs conséquences (2). Plus récemment, ce système de classification a été adopté par les chercheurs travaillant au musée d'Anthropologie préhistorique de Monaco (3), mais de nombreux autres hésitent encore à suivre, pensant que la détermination des types structuraux est affaire de spécialiste et nécessite une longue pratique de la craniologie. Le but de cette communication est de proposer une clef dichotomique qui, en considérant successivement chaque caractère du sujet étudié, permet la détermination précise du groupe structural et du type, en ne demandant à l'opérateur que d'avoir assimilé la méthode craniologique classique, complétée par le calcul des indices cranio-faciaux que nous avons récemment introduits (4).

La détermination du groupe structural s'obtient grâce aux opérations suivantes :

Première opération. — Considérer l'indice cranio-facial structural; s'il est :

— au plus égal à 47,9 (chamæène), le sujet appartient au groupe A;

— compris de 48,0 à 52,7 (métriène), passer à la deuxième opération;

— au moins égal à 52,8 (hypsiène), passer à la quatrième opération.

Deuxième opération. — Le sujet est métriène, considérer l'indice gnathique de Flower; s'il est :

— au plus égal à 97,9 (orthognathe), le sujet appartient au groupe AC;

— compris de 98,0 à 104,9 (mésognathe ou modérément prognathe), passer à la troisième opération;

— au moins égal à 105 (nettement prognathe), le sujet appartient au groupe B.

Troisième opération. — Le sujet est métriène, mésognathe ou modérément prognathe; considérer la forme de la voûte crânienne : si elle est :

— plutôt basse et large, le sujet appartient au groupe AB;

— plutôt haute, point trop étroite mais éventuellement carénée, le sujet appartient au groupe BC.

Quatrième opération. — Le sujet est hypsiène; considérer l'indice gnathique de Flower; s'il est :

— au plus égal à 98,9, passer à la cinquième opération;

— au moins égal à 99,0, passer à la sixième opération.

Cinquième opération. — Le sujet est hypsiène, orthognathe ou faiblement mésognathe; considérer l'indice vertical; s'il est :

— au plus égal à 73,9, le sujet appartient au groupe AC;

— au moins égal à 74,0, le sujet appartient au groupe C.

Sixième opération. — Le sujet est hypsiène, nettement mésognathe ou prognathe; considérer le détail du prognathisme sur l'étude diagraphique :

— si le prognathisme sous-nasal n'est pas sensiblement supérieur au prognathisme facial, le sujet appartient au groupe ABC;

— si le prognathisme sous-nasal est sensiblement supérieur au prognathisme facial, le sujet appartient au groupe BC.

Les groupes ainsi déterminés représentent chacun une entité systématique, qui ne dépend nullement de la valeur de l'indice crânien. Bien que celui-ci n'ait pas l'importance qui lui avait été traditionnellement attribuée, il convient de ne pas le négliger, et d'étudier à l'intérieur de chaque groupe, le taux des types qui se différencient les uns des autres, d'après la valeur de cet indice crânien.

L'étude statistique de cet indice — et en particulier la construction de l'histogramme — montre que les sujets se répartissent en trois classes, dont les limites, légèrement différentes d'un groupe à l'autre, sont les suivantes :

Groupe A :

Jusqu'à 75,9	type A_1
De 76,0 à 80,9	» A_2
Depuis 81,0	» A_3

Groupes B, AB, BC et ABC :

Jusqu'à 74,9	types B_1, AB_1, BC_1 et ABC_1
De 75,0 à 79,9	» B_2, AB_2, BC_2 et ABC_2
Depuis 80,0	» B_3, AB_3, BC_3 et ABC_3

Groupe AC :

Jusqu'à 74,4	type AC_1
De 74,5 à 80,4	» AC_2
Depuis 80,5	» AC_3

Groupe C :

Jusqu'à 74,4	type C_1
De 74,5 à 79,9	» C_2
Depuis 80,0	» C_3

Dans chaque cas, le type ainsi déterminé est un phénotype. Le plus souvent, celui-ci correspond à un génotype transmis par hérédité, mais il peut y avoir un — ou plusieurs — caractère génotypique modifié par le génotype du conjoint, ce qui produit un hybride; aussi, après la détermination du phénotype, on devra vérifier si tous ses caractères correspondent à ceux du génotype, qui sont les suivantes :

Groupe A. — Voûte basse et large, front large et peu bombé, face basse, orbites basses, nez variable dans ses proportions mais toujours avec la base des échancrures nettes.

Groupe B. — Voûte moyenne, plutôt étroite; front moyen, nettement bombé; face grande et large, orbites moyennes, nez large ou très large avec la base des échancrures dédoublée; net prognathisme facial, avec prognathisme sous-nasal très accusé.

Groupe C. — Voûte haute; front moyen, avec arcades sourcilières accusées chez les hommes; face haute; orbites grandes et hautes, nez étroit, face orthognathe.

Groupe AB. — Voûte moyenne, plutôt large; front moyen; face plutôt large, orbites moyennes; nez large avec la base des échancrures arrondie sinon dédoublée; faible prognathisme facial, mais net prognathisme sous-nasal.

Groupe AC. — Voûte moyenne, front moyen, face moyenne plutôt allongée, orbites moyennes, nez étroit, face orthognathe.

Groupe BC. — Voûte moyenne, plutôt étroite, front moyen avec les arcades sourcilières accentuées chez les hommes; face moyenne plutôt allongée; orbites moyennes, nez moyen à large; face orthognathe ou mésognathe, mais avec prognathisme sous-nasal toujours sensible.

Groupe ABC. — Voûte moyenne, plutôt haute; front moyen à large, peu bombé, avec les arcades sourcilières accentuées chez les hommes; face grande et haute, orbites grandes, nez grand et large, faible prognathisme facial.

On devra tenir compte de ce qu'à l'intérieur de chaque groupe, la voûte crânienne est d'autant plus large que l'indice crânien est plus élevé, et que la boîte crânienne peut subir de ce fait des variations dont l'amplitude est plus grande que celles du massif facial, dont la structure demeure la caractéristique primordiale du groupe.

Lorsque certains caractères du phénotype ainsi déterminé, s'écartent de ceux du génotype correspondant, celui-ci devra être indiqué le premier, et on le fera suivre de l'indication du génotype avec lequel il y a des interférences; celles-ci pouvant être dues à l'hybridation ou à l'existence de sous-groupes locaux, systématiquement intermédiaires entre deux groupes principaux.

Une population donnée devra être définie non par des caractéristiques moyennes ni par les caractéristiques du type prédominant, mais par la proportion des types qui la composent. Il est ainsi possible de comparer sur des bases objectives, soit des populations qui se sont succédé dans le temps dans une même aire géographique, soit des populations différentes mais contemporaines entre elles, et ainsi apprécier les rapports et les différences existant entre celles-ci.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) F. FALKENBURGER, *L'Anthropologie*, 49, 1939-1940.

(2) R.-P. CHARLES, *Bull. Mém. Soc. Anthrop. Paris*, 2e série, 1, 1960.

(3) *Bull. Musée Anthrop. Préhist. Monaco*, n° 8, 1961, p. 203-236.

(4) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1994.

ZOOLOGIE. — *Un Ruminant à régime alimentaire partiellement carné : le Chevrotain aquatique* (Hyemoschus aquaticus *Ogilby*). Note (*) de M. **Gérard Dubost**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les recherches sur le Chevrotain aquatique (*Hyemoschus aquaticus* Ogilby), unique *Tragulidæ* africain, n'ont jeté jusqu'à présent que peu de lumière sur la biologie de ce représentant d'une famille à tous égards remarquable. Pourtant, des observations ont révélé, il y a quelques dizaines d'années, une particularité intéressante de l'animal : le Chevrotain prendrait, dans son milieu naturel, de la nourriture carnée.

Au Gabon, dans la région de Makokou, j'ai recueilli des renseignements tirés de l'examen d'animaux fraîchement tués et de l'observation directe d'individus captifs.

Malbrant et Maclatchy [1] signalent la découverte qu'ils firent d'un morceau de chair sans os dans l'estomac d'une femelle tuée sur les bords de l'Ivindo, au Gabon. J'ai moi-même trouvé des morceaux de foie dans le rumen d'une autre femelle provenant de la même région. Il semble donc que, dans la nature, l'animal prélève fréquemment sur des cadavres des morceaux de viande, car sur le petit nombre de spécimens étudiés par Malbrant et Maclatchy [5] et par moi-même [7], par deux fois de tels restes ont été trouvés.

Les individus enfermés dans un enclos à Makokou mangeaient très volontiers la viande crue mise à leur disposition, et l'expérience, répétée à de nombreuses reprises, aboutit chaque fois au même résultat. Les animaux réussirent même à casser des os de poulet cuit et à en manger une partie. Ce goût pour la viande varie selon les sujets, certains étant plus portés à le faire que d'autres [2].

Si le morceau de viande est trop gros pour être ingurgité en une seule fois, l'animal le saisit d'abord entre ses incisives et canine inférieures et la barre cornée supérieure, puis, d'un mouvement brusque de la tête, il le rejette jusqu'au niveau moyen de la mâchoire. L'animal essaie alors, assez maladroitement, de couper la viande avec ses prémolaires, en changeant parfois de côté lorsqu'il n'y parvient pas du premier coup. Les prémolaires jouent un rôle efficace de ciseaux et font un travail plus utile que ne le feraient des prémolaires molariformes. Lorsque, après plusieurs essais, le morceau n'a pu être sectionné, l'animal se déplace tout en le gardant dans la bouche, puis il recommence l'opération. Cette conduite évoque celle d'un Carnivore.

Les autochtones, qui veulent que tout animal à mœurs plus ou moins aquatiques se nourrisse de Poissons, attribuent naturellement cette particularité au Chevrotain. Les examens de contenus stomacaux effectués par Malbrant et Maclatchy et par moi-même n'ont rien révélé de semblable,

mais un indigène, dont la parole peut être prise au sérieux, m'a certifié avoir vu lui-même des arêtes dans la panse d'un Chevrotain. Il n'est pas possible de mettre en doute cette assertion en se référant au faible nombre de spécimens examinés par nous. Bien au contraire, il semble qu'il faille la tenir pour exacte puisque mes animaux captifs se nourrissaient des Poissons d'eau douce qu'on leur donnait, aussi volontiers, si ce n'est davantage, que de viande. Toutefois, ils ne les capturèrent jamais vivants, et ne dévorèrent que ceux qui flottaient, morts, sur le bord de leur bac, donc faciles à saisir pour un animal qui, tel le Chevrotain, n'affectionne pas particulièrement circuler dans l'eau, et ceux intentionnellement disposés sur la terre ferme.

Un troisième aspect du régime du Chevrotain est la recherche d'Insectes. Sanderson ([3]) indique que deux sujets, gardés en élevage, prenaient très avidement tous les Insectes qui se trouvaient à leur portée. Malheureusement, l'auteur attribue cela à la captivité. Or, si le Chevrotain dévore très bien les Insectes quand on le garde à l'état captif (c'est ainsi qu'il lèche le sol de sa langue pour y ramasser les fourmis), il se nourrit tout à fait de même à l'état naturel : j'ai trouvé, en effet, à deux reprises, des fourmis et Insectes variés dans des estomacs et, une autre fois, des débris de Myriapodes et des Coccinelles.

Si la capture des Insectes qui courent sur le sol ne pose aucun problème pour le Chevrotain, cet animal ne paraît, par contre, se montrer carnivore et piscivore que lorsqu'il rencontre des proies mortes ou immobiles : cadavres ou poissons capturés à la faveur du dessèchement des marigots et des flaques. Il ne semble pas capable, en effet, pas plus dans l'eau que sur terre ferme, de faire la chasse à des victimes se déplaçant rapidement.

Ces particularités du régime alimentaire isolent le Chevrotain aquatique des autres Ruminants. Mais ne se retrouvent-elles pas chez les espèces asiatiques appartenant aux genres *Tragulus* et *Moschiola* si proches de notre *Hyemoschus* africain, car on pourrait s'attendre à ce que les *Tragulidæ*, qui s'éloignent à bien des égards des autres Ruminants, possèdent également une biologie différente.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

([1]) *Faune de l'Équateur Africain français*, t. II, Mammifères, Lechevallier, 1949, p. 247.

([2]) On ne peut expliquer ce phénomène en mettant en cause uniquement la faim, puisque les sujets captifs disposaient d'une nourriture abondante et variée. On est tenté plutôt d'invoquer un besoin de protéines ou d'oligo-éléments.

([3]) *Les bêtes rares de la jungle africaine*, 1938, Payot, p. 255-256; *Trans. zool. Soc., London*, 24, 1940, § 7, p. 716.

(*Centre National de la Recherche Scientifique, Mission biologique au Gabon, Makokou.*)

ZOOLOGIE. — *La région clypéo-labrale des Machilides* (Ins. Thysanura). Note (*) de M. JACQUES BITSCH, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La lèvre supérieure des Machilides est une pièce allongée portant l'ocelle impair à sa partie basale dorsale, et se raccordant à la région oculaire par un espace rétréci, au niveau des saillies antennifères. Latéralement à l'ocelle médian se placent les invaginations antérieures du tentorium. Le labre forme un petit lobe apical, limité par une suture clypéo-labrale bien marquée. Par contre, la suture épistomienne n'est pas individualisée; elle ne correspond pas à une légère dépression qui, passant sous l'ocelle impair, rejoint directement les deux prétentorinas : l'étude des insertions musculaires démontre en effet, si l'on applique les principes de Snodgrass (1), que la limite clypéo-frontale théorique, partant des prétentorinas, dessine une large boucle antérieure. Autrement dit, la lèvre supérieure des Machilides est une pièce composite, faite d'une grande avancée préocellaire médiane de la région frontale, entourée latéralement et antérieurement par la région clypéale, le tout précédé du labre.

La face épipharyngienne, qui surmonte la cavité préorale, est en grande partie membraneuse. Elle se subdivise en deux régions, une antérieure et une postérieure, ayant des inclinaisons différentes et séparées par deux lobes saillants recouverts de petites épines cuticulaires. La région antérieure porte diverses sclérifications dont l'une, paire, est homologue à un sclérite tormal, portant l'insertion d'un long muscle qui va s'attacher loin en arrière sur la paroi dorsale du clypéo-front. La région postérieure est creusée de deux sillons lontitudinaux paramédians qui conduisent à la bouche.

A l'intérieur du labre et du clypéo-front se trouvent de nombreux muscles qu'il est possible d'homologuer à ceux des Orthoptéroïdes. On notera comme particularités des Machilides : l'existence d'un gros muscle transverse de l'épipharynx, qu'on peut interpréter comme résultant de l'accolement sur le plan médian de deux dilatateurs dorsaux du cibarium; et la présence de deux paires de rétracteurs de l'angle oral, il y a donc dédoublement du classique *rao*. On trouve encore sur les côtés du clypéo-labre une curieuse formation ligamentaire discontinue, rattachée aux basales sous-hypodermiques. Une formation presque identique a été signalée chez *Thermobia* et considérée par Chaudonneret (2) comme le reste d'un « dissépiment trito-superlingual ». La région épipharyngienne porte également une série d'organes sensoriels très particuliers, échelonnés d'avant en arrière.

L'ensemble des éléments sensoriels et musculaires est desservi par un réseau nerveux très complexe qui sera décrit en détail par ailleurs. En se limitant aux données essentielles, on peut distinguer deux systèmes,

partiellement anastomosés, auxquels s'ajoute une innervation tégumentaire :

1. *Le système du ganglion frontal.* — Il représente la partie antérieure du système stomatogastrique. Prolongé vers l'arrière par le *nervus recurrens*, la ganglion frontal des *Machilis* émet vers l'avant une paire de connectifs, réunis entre eux plus en avant par une anastomose transverse. De ce système se détachent des nerfs qui desservent les organes sensoriels épipharyngiens postérieurs et plusieurs muscles. Dans le genre *Dilta*, le système du ganglion frontal, encore plus complexe, comporte notamment un connectif impair procurrent. Ce fait, joint à d'autres, tend à prouver la coexistence d'éléments impairs et d'éléments pairs dans le stomatogastrique dorsal des Aptérygotes. Nous pensons volontiers, à la suite de Denis [(3), (4)], que le stomatogastrique des Insectes est un système nerveux très particulier (ce que montrent également les embryologistes), sans doute phylogénétiquement très ancien, et fondamentalement indépendant de la métamérie. Ses rapports avec les centres tritocérébraux, par l'intermédiaire des racines du ganglion frontal, sont bien connus, mais demanderaient à être précisés, car il est probable que le tritocérébrum représente davantage que le simple centre des a_2. D'autre part, le système du ganglion frontal est relié aux portions antérieures du cerveau (proto- ou deutocérébrum) par le *nervus connectivus*, impair chez les Machilides comme chez les Ptérygotes, auquel semble correspondre une paire de petits nerfs signalés chez *Anurida* et chez *Thermobia* (racines dorsales du ganglion frontal).

2. *Le système du nerf labral.* — Il se rattache au tritocérébrum et se soude à sa base avec la racine du ganglion frontal. Il est fait d'une paire de nerfs latéraux se prolongeant jusque dans le labre et desservant les organes épipharyngiens antérieurs, diverses portions du tégument, et un muscle labral.

3. *Le nerf tégumentaire clypéal.* — C'est un nerf pair desservant l'hypoderme latéral de la région clypéale; il pénètre dans le tritocérébrum un peu au-dessus de la racine du ganglion frontal et présente un trajet intracortical ascendant assez long, rejoignant le niveau du nerf antennaire accessoire (lequel pourrait bien être d'origine tritocérébrale, contrairement à l'opinion classique).

Ces données anatomiques, jointes aux données anatomo-comparatives et à celles de l'embryologie permettent d'avancer une interprétation de la région clypéo-labrale des Insectes. On peut remarquer tout d'abord que la présence d'une lèvre supérieure est très générale chez les Arthropodes : c'est le labre ou rostre des Crustacés, de nombreux Arachnides, c'est encore « l'hypostome » des Trilobites. Son ébauche apparaît paire ou impaire selon les espèces; les recherches d'embryologie expérimentale de Haget (5) semble prouver, autant qu'on puisse généraliser, que les ébauches sont d'abord paires, mais que leur fusion est plus ou moins précoce. De même, Legendre (6) trouve des ébauches paires au rostre des Aranéides,

Quant aux cœlomes labraux observés chez les embryons de quelques Insectes, leur origine est discutable; ils ne témoignent pas forcément de l'existence d'un « segment labral ». Déjà Manton ([7]) estimait que les sacs prétendus labraux de *Carausius*, décrits par Wiesmann ([8]), n'étaient en fait qu'une portion des sacs préantennulaires observés chez *Hemimysis*. Certes le domaine préantennaire des Insectes demeure énigmatique, mais on peut penser que le mésoderme labral provient du segment tritocéphalique.

Il y aurait ainsi, dans la lèvre supérieure des Arthropodes, des formations d'origines diverses : l'ancien domaine acronal, acœlomique par définition, représenté par les éléments discontinus que sont les organes sensoriels épipharyngiens, aurait été envahi par du mésoderme originellement postoral, tritocéphalique (peut-être aussi par du mésoderme préoral, préantennaire). Chez les Insectes adultes, la région clypéo-labrale est en partie sous la dépendance directe du tritocérébrum; mais elle dépend également de la portion antérieure du stomatogastrique dont les rapports avec la masse cérébrale ne se font pas uniquement avec le tritocérébrum. Du reste la constitution du tritocérébrum lui-même est sans doute complexe, et l'on a certaines raisons de penser qu'à côté du centre antennaire (a_2 des Crustacés) se trouve un centre « sympathique rostral » auquel se rattacheraient précisément les racines du ganglion frontal. Quant à l'incorporation d'un territoire « superlingual », incomplètement séparé du domaine tritocéphalique par les restes d'un « dissépiment trito-superlingual », elle semble fort discutable : nous pensons que le domaine superlingual (dont la valeur métamérique reste à prouver) demeure infra-oral et participe à la constitution d'une « lèvre inférieure » développée surtout aux dépens des aires sternales des segments gnathaux.

(*) Séance du 28 janvier 1963.
([1]) *Principles of insect morphology*, New-York, 1935.
([2]) *Ann. Sc. nat.*, Zool., 12, 1950.
([3]) *Arch. Zool. exp. gén.*, 68, 1928.
([4]) *Traité de Zoologie*, Paris, 9, 1949.
([5]) *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955.
([6]) *Ann. biol.*, 34, 1958.
([7]) *Phil. Trans. roy. Soc. London*, B, 116, 1928.
([8]) *Zool-vergl. anat. Inst. Univ. Zurich*, 1926.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Dijon.*)

PROTISTOLOGIE. — *Recherches sur la constitution de la thèque des Arcelles (Genre* Arcella, *Rhizopode testacé); observations au microscope électronique.* Note (*) de MM. **Roger Cambar, Raymond Thomas** et Mlle **Monique Le Blanc**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La structure de la thèque des Rhizopodes testacés ne paraît pas avoir été l'objet de recherches récentes. Aussi, avons-nous d'abord entrepris l'étude du genre *Arcella* par les méthodes modernes de microscopie électronique, à la lumière des observations anciennes, souvent remarquables par leur précision. Nous avons étudié les espèces suivantes : *Arcella arenaria* Gr., *A. dentata* Ehr., *A. discoides* Ehr., *A. gibbosa* Pen., *A. hemisphærica* Per. et *A. vulgaris* Ehr.

Tous les observateurs, depuis Wallich [1] (1864), décrivent la structure de la thèque comme un réseau constitué d'hexagones contigus, de taille peu variable. Nos observations confirment cette structure, dont l'aspect devient très régulier chez les individus âgés.

Ce réseau hexagonal s'observe d'abord chez toutes les jeunes Arcelles, au test peu pigmenté ou incolore. Il constitue le stade initial de la formation de la thèque (*fig.* 1). On l'observe dès la naissance. A ce moment, il est en correspondance exacte avec un réticulum sous-jacent édifié au niveau de l'ectoplasme de l'Arcelle [Dangeard, 1910 [2]; Khainsky, 1911 [3]]. Ce réseau, d'aspect hexagonal, est de nature organique et prend une coloration de plus en plus brune, presque noire parfois, chez les individus âgés. Ses parois deviennent en même temps plus hautes, délimitant de véritables alvéoles, chacun d'eux formant un volume prismatique à base quasi hexagonale. En effet, chaque dièdre du prisme étant légèrement tronqué, la base de l'alvéole possède en réalité 12 côtés, chaque grand côté alternant avec un petit côté.

Chaque alvéole s'emplit progressivement d'une sécrétion de nature organosiliceuse, laquelle, en se durcissant, constitue autant d'éléments prismatiques de même forme. Ainsi, chacun de ces prismes est enchâssé étroitement dans les alvéoles de la thèque organique, qui constitue la matrice à l'intérieur de laquelle ils sont moulés (*fig.* 2 et 5).

EXPLICATION DES FIGURES.

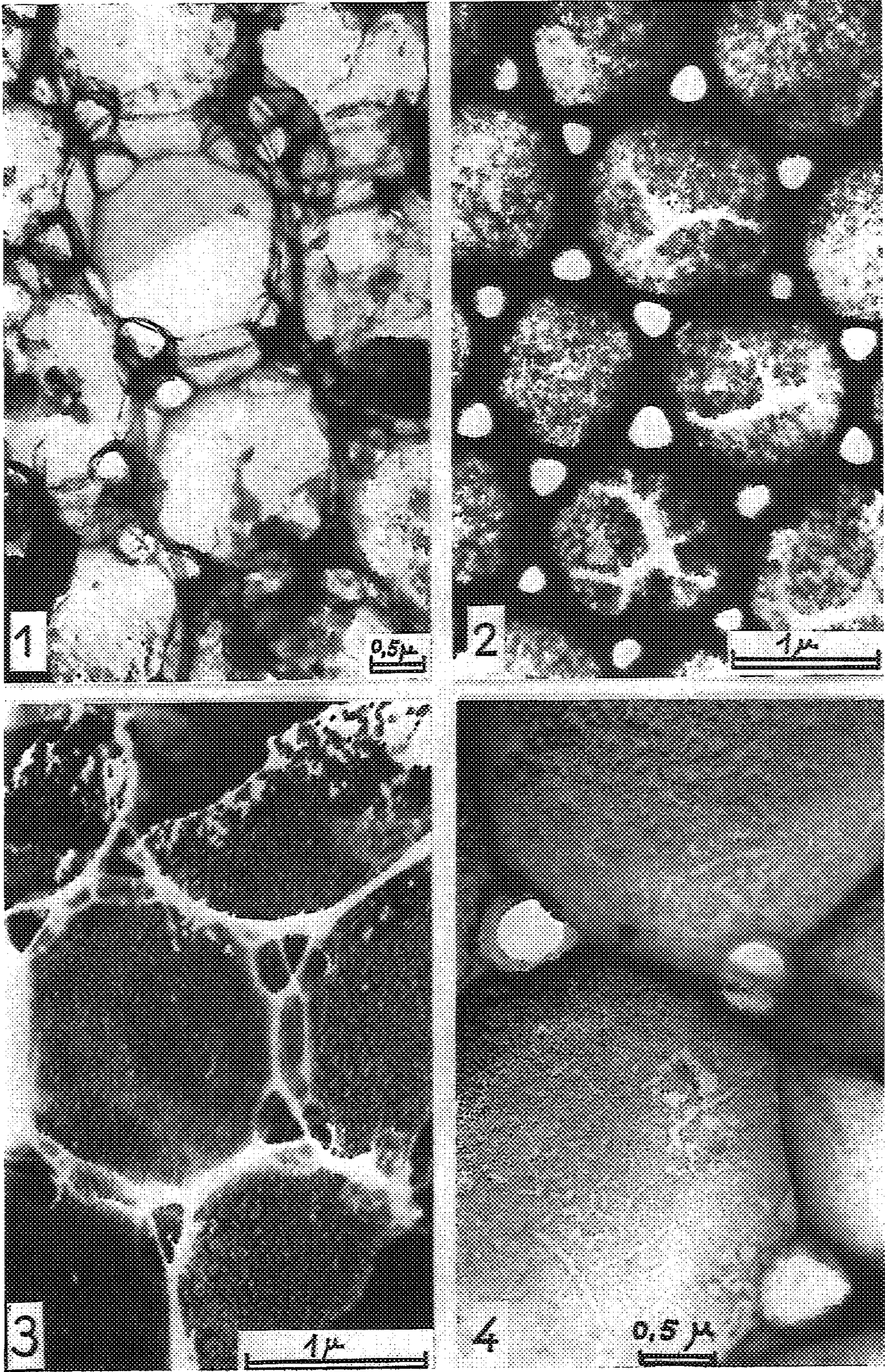
Fig. 1. — Aspect légèrement oblique du cloisonnement générateur des alvéoles formant l'assise réticulée hexagonale, chez une Arcelle jeune.

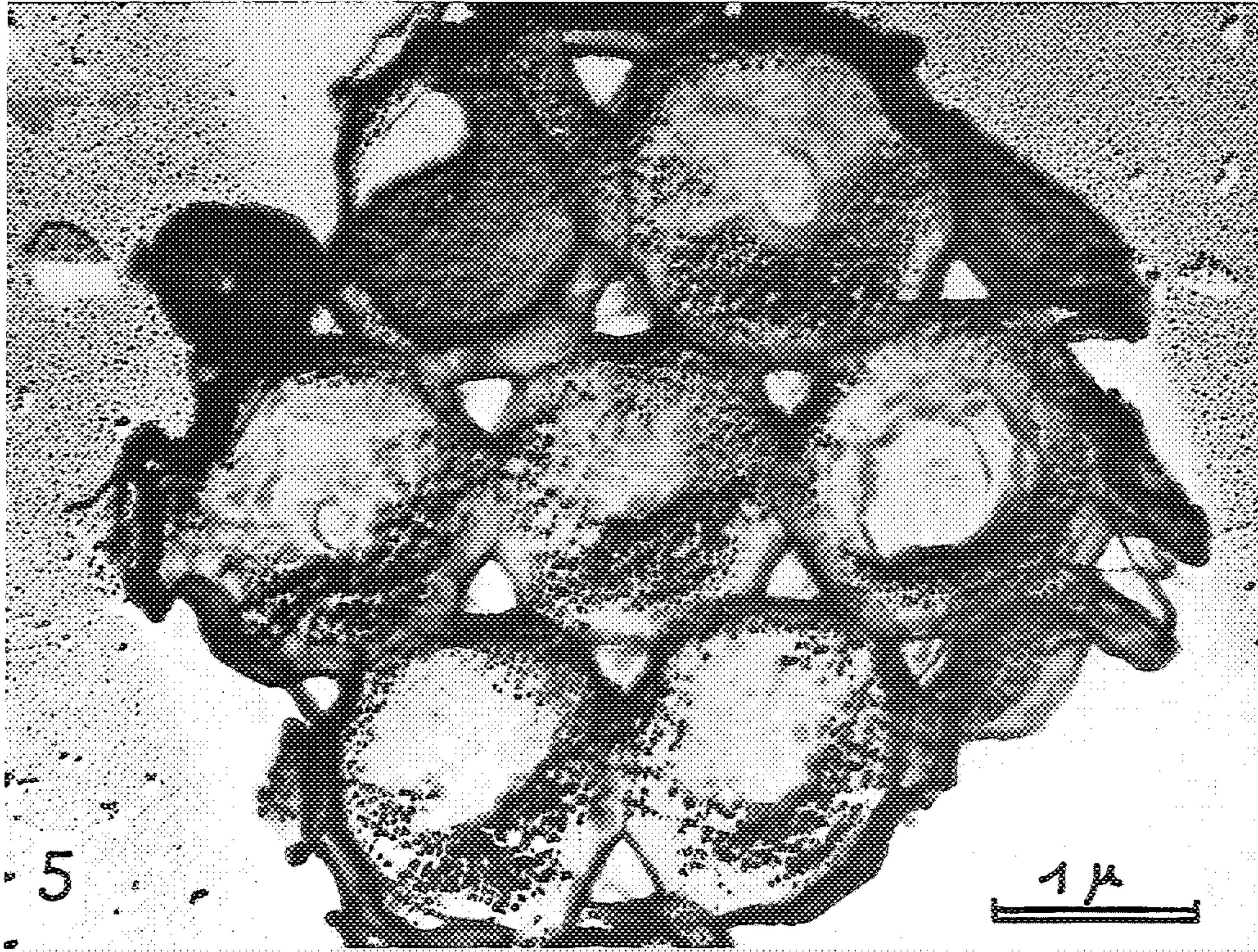
Fig. 2. — Vue générale externe de la thèque, chez une Arcelle adulte; l'assise réticulée est obturée par la présence des prismes. Remarquer l'orifice triangulaire de chacun des six pertuis (*foramina*) entourant chaque alvéole.

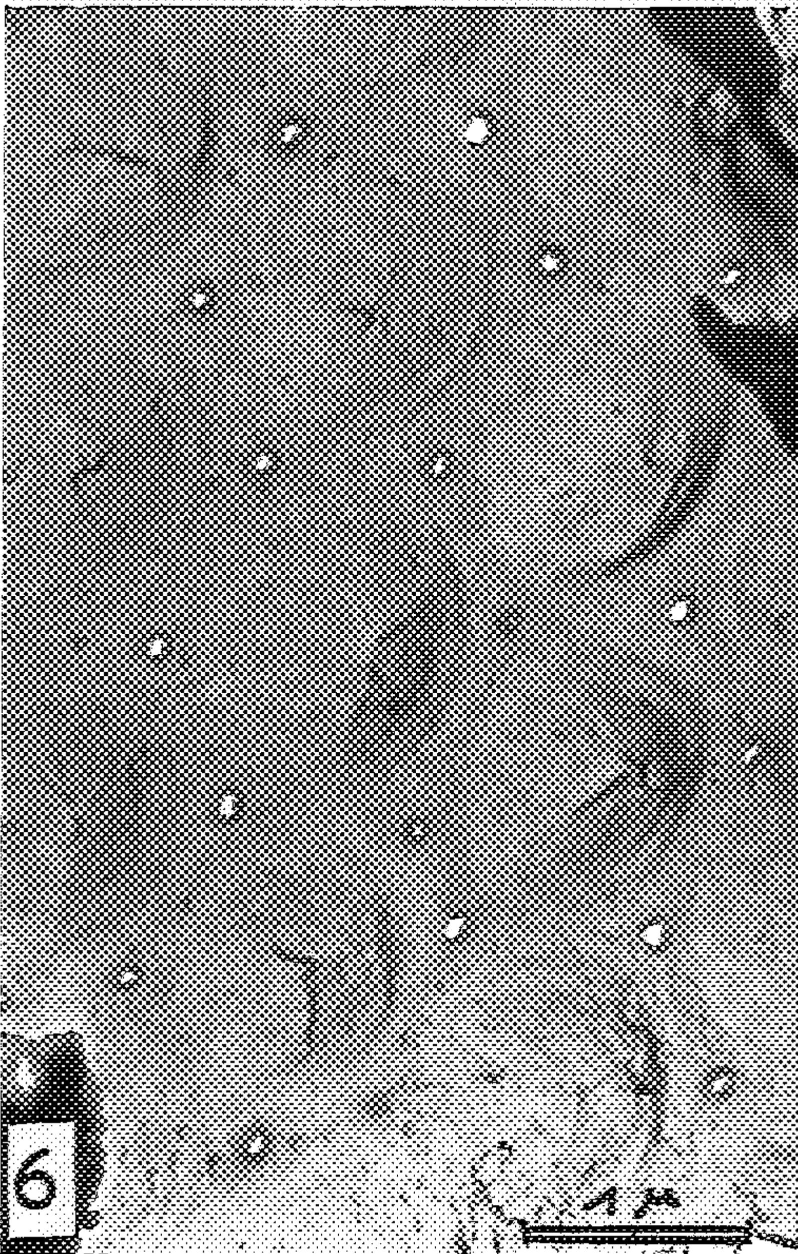
Fig. 3. — Fragment de thèque (empreinte, ombrage à l'or); la vue perspective des *foramina* aboutit visiblement sur la membrane percée de pores circulaires.

Fig. 4. — Empreinte ombrée à l'or montrant l'oblitération terminale du *foramina* par le pore circulaire de la membrane sous-jacente.

MM. Roger Cambar, Raymond Thomas
et Mlle Monique Le Blanc.




5
1 μ


6
1 μ

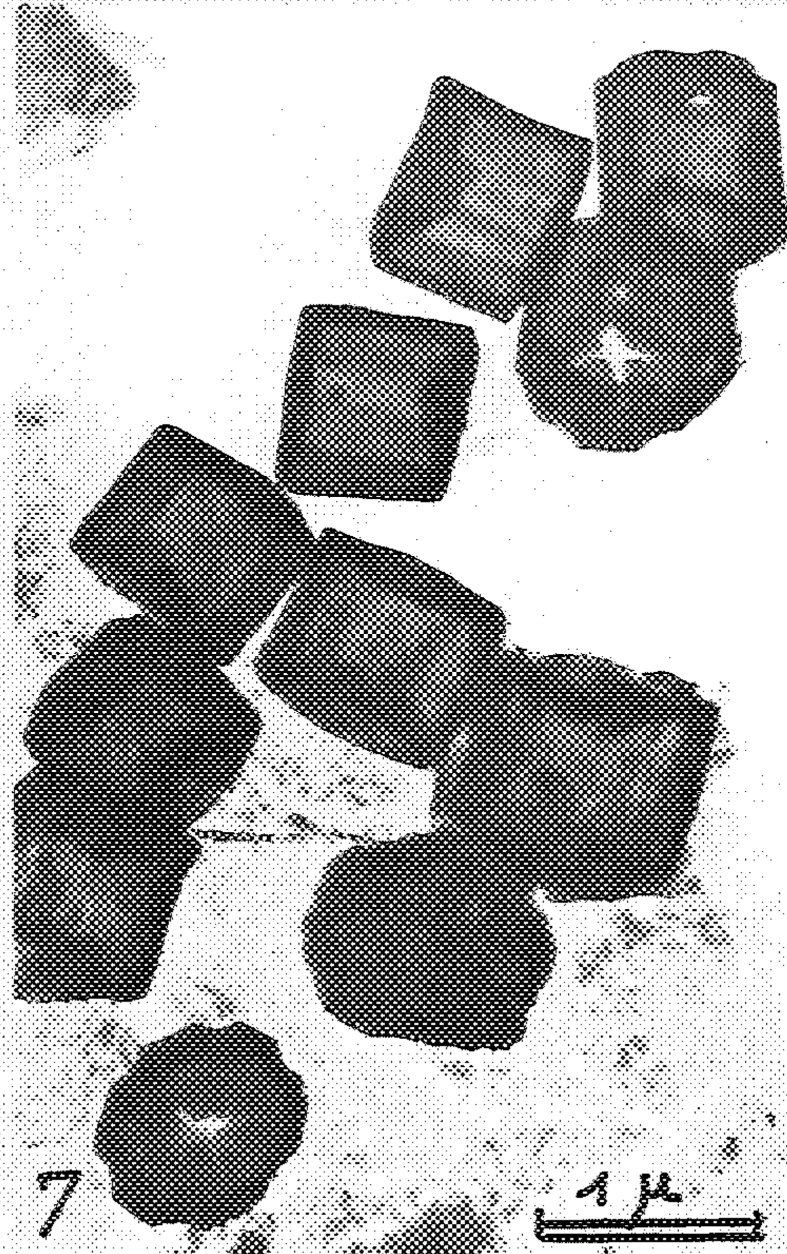

7
1 μ

Fig. 5. — Empreinte d'un fragment interne de thèque montrant les *foramina* triangulaires.

Fig. 6. — Fine membrane externe perforée de pores circulaires recouvrant l'assise prismatique (empreinte).

Fig. 7. — Éléments prismatiques isolés; chaque prisme est normalement logé dans un alvéole de l'assise réticulée.

Chaque prisme est entouré de six pertuis (ou mieux, *foramina*). Leur section a la forme d'un triangle équilatéral, puisque ces pertuis sont géométriquement délimités par les petits côtés des alvéoles (*fig.* 2). Les *foramina*, entrevus, semble-t-il, par Khainsky, sont formés dès le début de l'assise réticulée. Ils sont donc présents pendant toute la vie de l'Arcelle et précèdent la formation des prismes. Chez les individus âgés, presque toujours les *foramina* sont légèrement déformés, leur section devenant plus ou moins arrondie.

Chez les Arcelles âgées, la thèque, d'aspect géométriquement régulier, est criblée de perforations dont la surface totale (celle des *foramina*) représente environ 3 % de la surface totale, chez *Arcella gibbosa*. Cette valeur moyenne est valable pour les autres espèces étudiées. Néanmoins, l'Arcelle n'est pas directement en rapport avec le milieu extérieur par la totalité de la surface de ces *foramina*. En effet, après moulages et ombrages de la surface externe de la thèque, nous avons mis en évidence une fine membrane, perforée de pores circulaires, chacun d'eux situé exactement au niveau de l'un des *foramina* (*fig.* 3). La surface de ces pores paraît légèrement inférieure à celle des *foramina* sous-jacents. Certaines images paraissent démonstratives à cet égard (*fig.* 4). Cette membrane est donc étroitement accolée à la surface externe des prismes, dont elle épouse la forme légèrement convexe, apparente par la méthode des empreintes (*fig.* 6).

Nous avons pu isoler les prismes enchâssés par les alvéoles de la trame organique, par destruction de celle-ci. Ces prismes sont de forme et de taille très constantes. Leur hauteur est, en moyenne, de 0,76 μ chez *Arcella gibbosa* (*fig.* 7). Ils peuvent être inscrits dans un cercle de diamètre moyen de 0,88 μ, chez la même espèce. Nous pensons qu'ils contiennent une proportion importante de silice; mais leur constitution chimique est encore à l'étude, ainsi que celle des substances constituant la partie organique de la thèque. La présence de ces prismes, très résistants à des agents physiques ou chimiques puissants, confère une certaine rigidité à la thèque, cette dernière assurant ainsi une protection efficace à l'Arcelle. Il est juste de signaler que Penard, en 1890 ([4]) et 1902 ([5]), avait signalé l'existence de telles formations prismatiques.

Cette constitution de la thèque du genre *Arcella* paraît avoir une valeur générale pour le genre considéré. En effet, les différentes espèces examinées possèdent toutes le même type de structure à l'état adulte et la même évolution de la thèque.

Seules paraissent varier dans une faible mesure les dimensions des alvéoles, et celles, évidemment, des prismes qui y sont enchâssés, ainsi que celles des orifices interprismatiques. Dans le présent travail, les mensurations ont été le plus souvent effectuées chez *Arcella gibbosa* et *Arcella vulgaris*.

Arcella arenaria, également étudiée, a présenté une réduction très nette de la taille des prismes et aussi de diverses structures (*foramina*, pores, etc.). Nous pensons que le mode de vie très particulier de cette espèce (elle subit des alternances d'humidification et de dessiccation) pourrait être en relation avec cette modification de structure.

Des travaux ultérieurs de même nature, effectués chez d'autres espèces, doivent apporter des renseignements intéressants sur l'écologie des Thécamœbiens.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) G. C. WALLICH, *Ann. nat. hist.*, 13, nº 3, 1864, p. 215-245.

(2) P. E. DANGEARD, *Le Botaniste*, 2e série, 1910.

(3) A. KHAINSKY, *Arch. Protist.*, 21, 1911, p. 165-185.

(4) E. PÉNARD, *Mém. soc. phys. et hist. nat.*, Genève, 31, nº 2, 1890, 230 pages.

(5) E. PÉNARD, *Faune rhizopodique du bassin du Léman*, Kündig, 1902.

(*Centre de Microscopie électronique, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CYTOLOGIE. — *Sur quelques particularités infrastructurales des hépatocytes chez la Souris nouveau-née* (1 h-20 h). Note (*) de MM. **Paul Malet**, **Louis Joyon** et **Jean-Pascal Turchini**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Examen de certains caractères infrastructuraux des cellules hépatiques de souriceaux âgés de 1 et 20 h. Les canalicules biliaires sont souvent dilatés, leurs microvillosités rares. Les mitochondries sont généralement sphériques et pauvres en crêtes. L'ergastoplasme est peu abondant; au stade de 1 h, il peut s'organiser en feuillets parallèles en communication avec de larges cisternæ. On note entre les stades de 1 et 20 h des variations d'état du chondriome et de l'ergastoplasme, ainsi qu'une accumulation massive de lipides cytoplasmiques.

L'infrastructure des hépatocytes est connue dans ses détails. On a décrit avec précision : canalicules biliaires [(1), (8), (11), (13)], ergastoplasme, chondriome (10), lysosomes et corps denses péribiliaires [(2), (4), (9), etc.], diverses enclaves [(3), (4), (7), etc.], aussi bien chez l'adulte que chez l'embryon [(7), (8)]; *voir* revues générales *in* [(5); (6), 166 réf.); (12), 241 réf.)].

Nous rapportons de brèves observations sur quelques caractères inframicroscopiques apparemment particuliers aux hépatocytes du nouveau-né.

Les animaux choisis pour nos examens sont des souriceaux de souche C 57 BL. Ils sont divisés en deux lots d'après leur âge : 1 et 20 h. Les fragments de foie sont fixés dans l'acide osmique tamponné selon Palade, et inclus à l'epon. Les coupes sont faites au microtome Servall-Porter-Blum et examinées au microscope « RCA-EMU-3 D ». Les préparations sont contrastées par le protoxyde de plomb ou l'acétate d'uranyle.

Nous croyons pouvoir insister sur les faits suivants :

1. Les canalicules biliaires sont de taille variable (de 0,5 à 3 μ) (*fig.* 1, 2, 3, 4 et 5), mais souvent anormalement dilatés (3 μ et plus de diamètre) (*fig.* 1, 2, 3 et 4). Leur section peut avoir des contours polygonaux ou rectangulaires d'aspect tout à fait inhabituel (*fig.* 1, 2 et 4,). Pareille dilatation est vraisemblablement conditionnée par des phénomènes néonataux de rétention biliaire. De plus, les microvillosités visibles dans leur lumière sont très rares et de taille réduite (*fig.* 3 et 5), contrairement à ce qui est décrit chez l'adulte. On note la présence de desmosomes (*fig.* 3 et 5), absents chez le jeune embryon (5).

2. Le chondriome est représenté en majeure partie par des éléments mitochondriaux sphériques (*fig.* 1-5 et 7-8); les formes « bacillaires », allongées sont rares. Une telle morphologie du chondriome a été décrite après utilisation de techniques classiques de révélation histologique dans le foie néo-natal de Souris (15) et de Rat (14). Dans le foie de Rat nouveau-né (14), les mitochondries prennent la forme sphérique dans le même temps où leurs activités succinodéhydrogénasiques et cytochroméoxydasiques s'accroissent notablement. On constate en outre ici, à propos

de ces mitochondries, des variations d'état depuis le stade de 1 h au stade de 20 h. A 1 h, ces organites sont pauvres en crêtes et possèdent une matrice dense (*fig.* 1, 2 et 7); à 20 h, ils subissent un gonflement global assez marqué (*fig.* 4, 5 et 8); leurs espaces matriciels s'éclaircissent (*fig.* 4 et 8) et leurs crêtes deviennent nettement plus visibles.

3. L'ergastoplasme dans les hépatocytes 1 h après la naissance est formé de vésicules éparses, mais aussi de feuillets allongés, nombreux, étroitement superposés (*fig.* 1, 2, 5 et 7); avec cette dernière disposition on peut voir la communication de plusieurs feuillets avec de larges cisternæ (*fig.* 1 et 2). Dans les hépatocytes de 20 h, ces assemblages de feuillets sont peu fréquents; on note également, à ce moment, comme pour les mitochondries, un gonflement assez rapide de vésicules ergastoplasmiques de taille moyenne, éparses dans le cytoplasme (*fig.* 4, 5 et 8), gonflement déterminé sans doute dès le début de l'alimentation lactée. En tous cas, dans son ensemble, l'ergastoplasme est en quantité moindre qu'au niveau des cellules hépatiques adultes. On a d'ailleurs signalé ([15]), après test de Brachet pour la mise en évidence des ribonucléines, la rareté des blocs de Berg et autres structures pyroninophiles dans les hépatocytes jeunes.

4. Les graisses sont pratiquement absentes dans les hépatocytes au stade de 1 h (*fig.* 1, 2 et 7). Mais des enclaves lipidiques, nombreuses et fréquemment de très grandes dimensions (*fig.* 8) apparaissent dans les cytoplasmes de 20 h; leur seule présence permet la différenciation immédiate d'hépatocytes de 1 et 20 h.

5. Des corps denses péribiliaires (*fig.* 5), des particules glycogéniques (*fig.* 4) siègent également dans les hépatocytes.

En résumé, les particularités morphophysiologiques ci-après d'hépatocytes de Souris nouveau-née peuvent être retenues : distension des

EXPLICATION DES FIGURES.

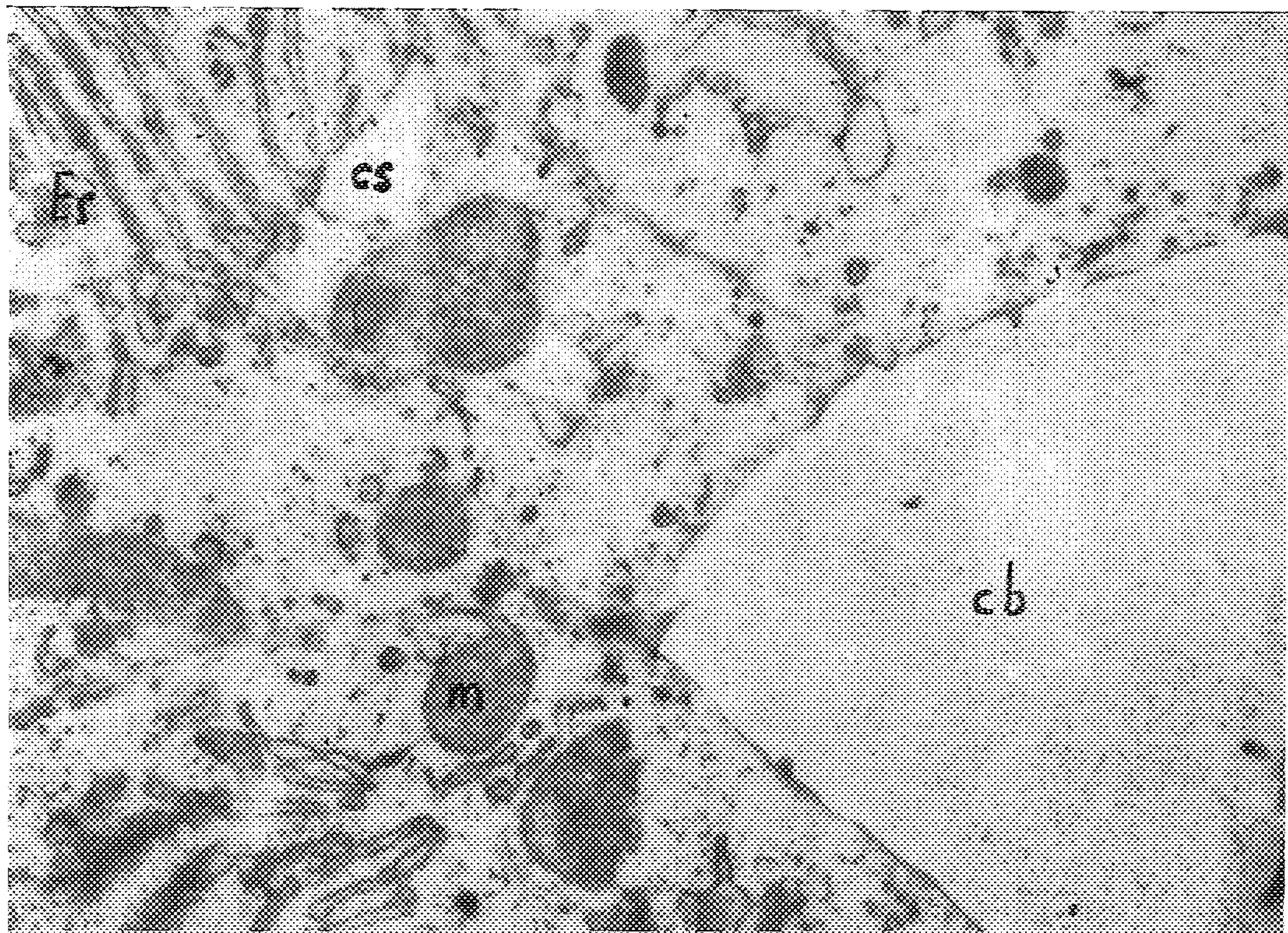
cb, canalicule biliaire; cs, cisternæ; d, desmosome; Er, ergastoplasma; gl, glycogène; li, lipides; m, mitochondrie; N, noyau; nu, nucléole; v, microvillosité.

Fig. 1. — Hépatocyte. 1 h après la naissance. (G × 18 000.) Canalicule biliaire à grand diamètre, à villosités rares (cb). Trois feuillets ergastoplasmiques en communication avec une « citerne » (cs).

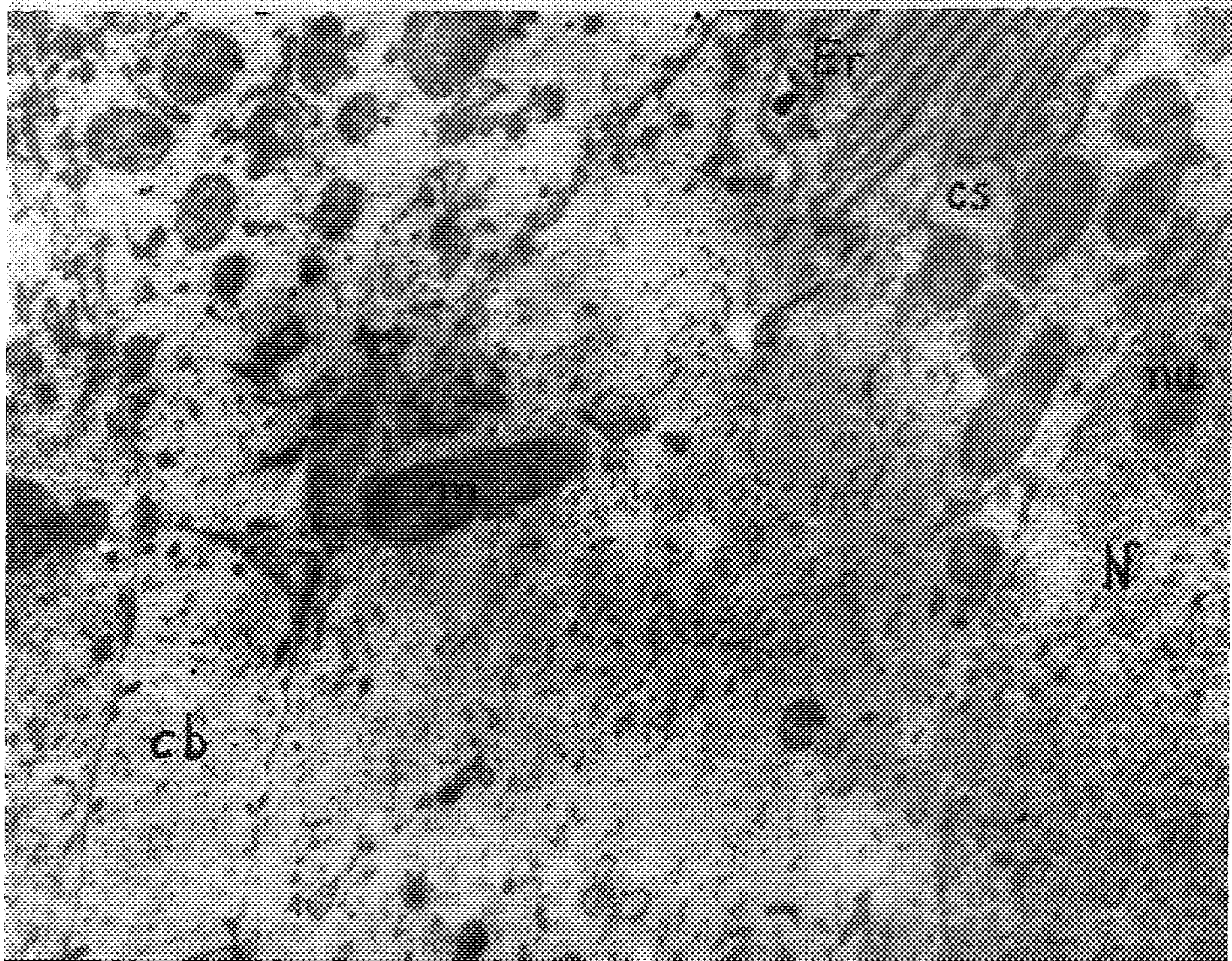
Fig. 2. — Hépatocyte. 1 h après la naissance. (G × 12 000.) Canalicule biliaire à grand diamètre (cb). Quatre feuillets ergastoplasmiques en communication avec une « citerne » (cs); peu ou pas de lipides dans le cytoplasme.

Fig. 3. — Hépatocyte. 1 h après la naissance (G × 27 000.) Canalicule biliaire (cb) à grand diamètre, à microvillosités rares (v), avec desmosome (d).

Fig. 4. — Hépatocyte. 20 h après la naissance. (G × 23 000.) Canalicule biliaire dilaté (cb). Gonflement, éclaircissement matriciel des mitochondries dont les crêtes sont visibles. Lipides (li), glycogène (gl) dans le cytoplasme.



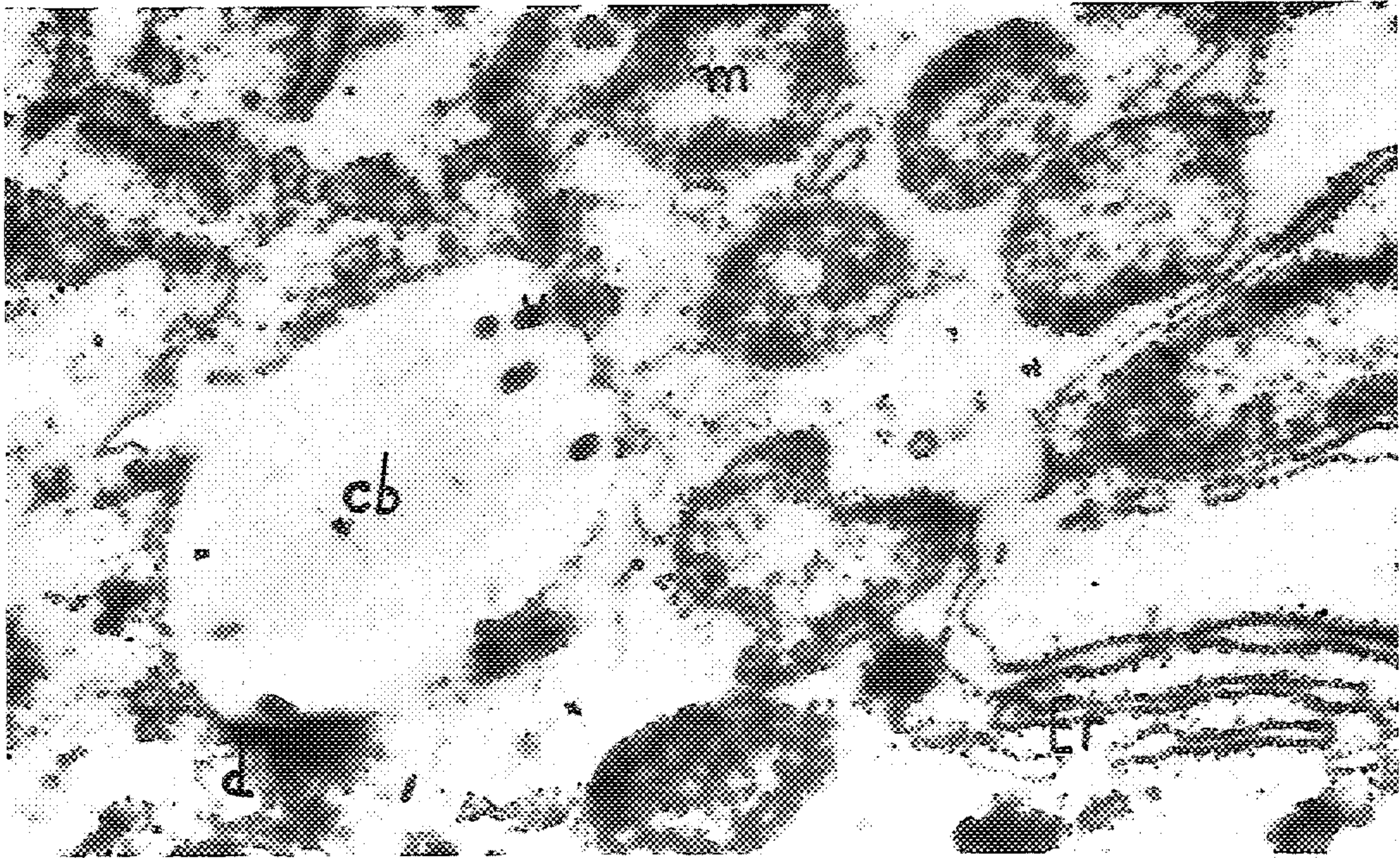
1



2

PLANCHE II.

3



4

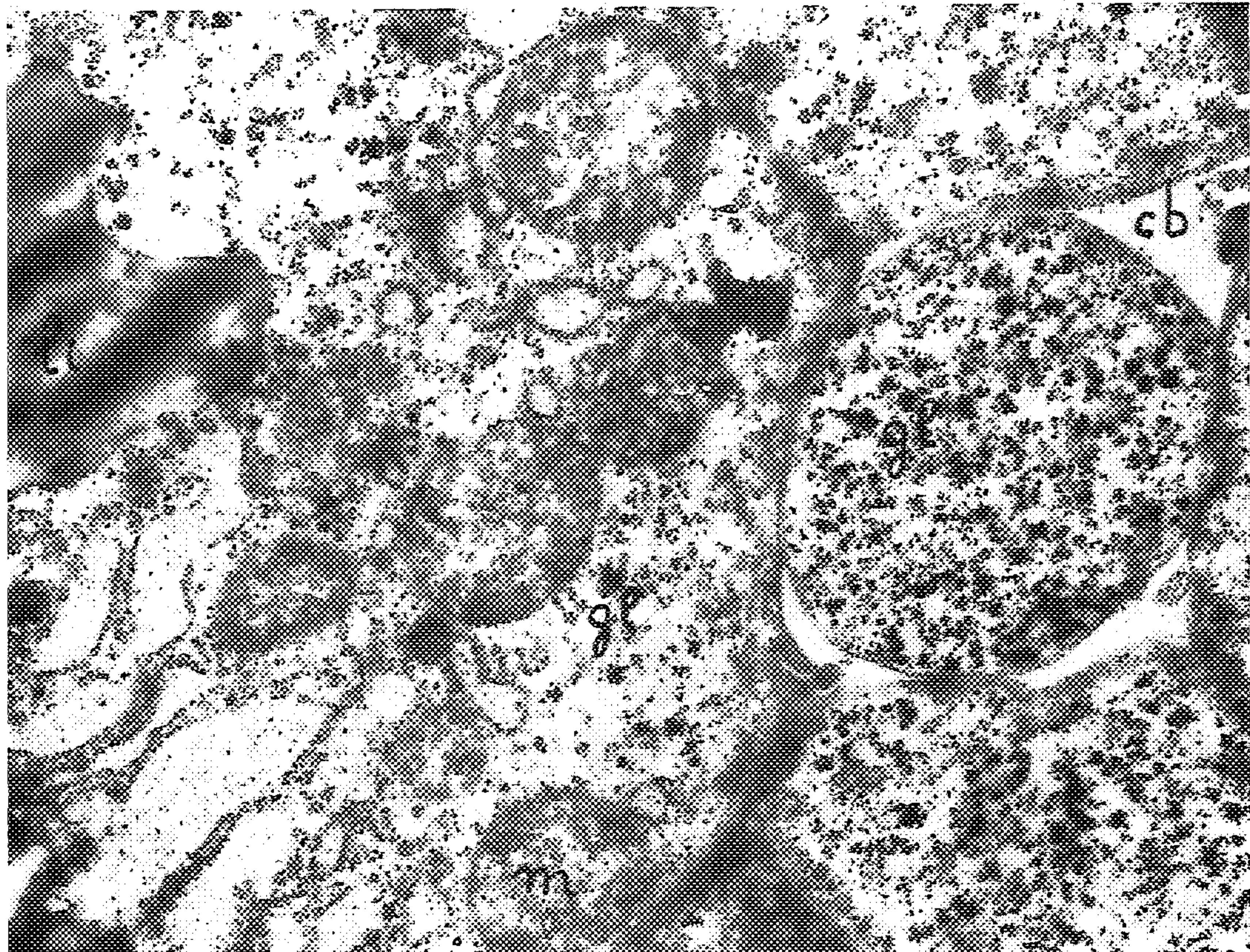
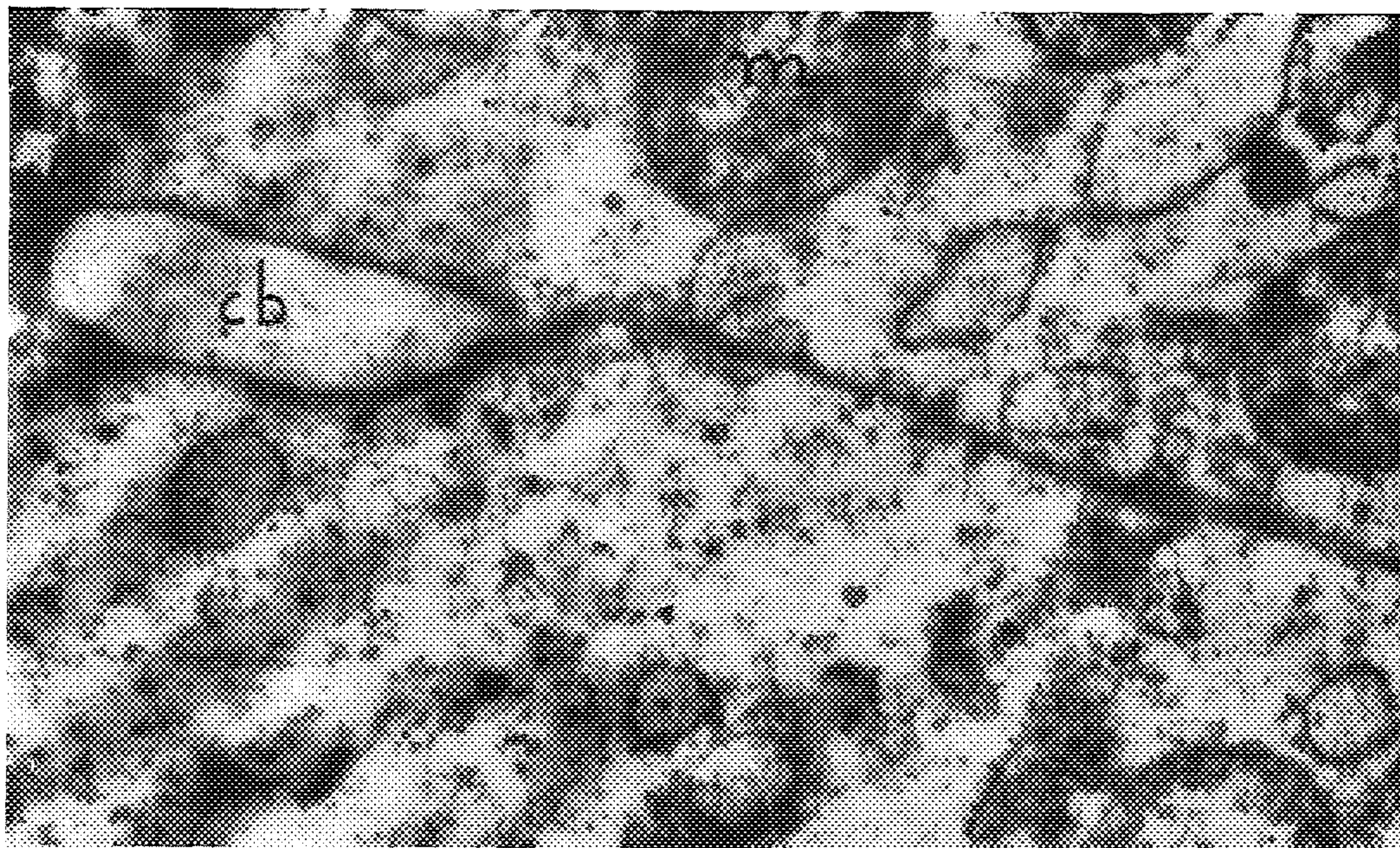
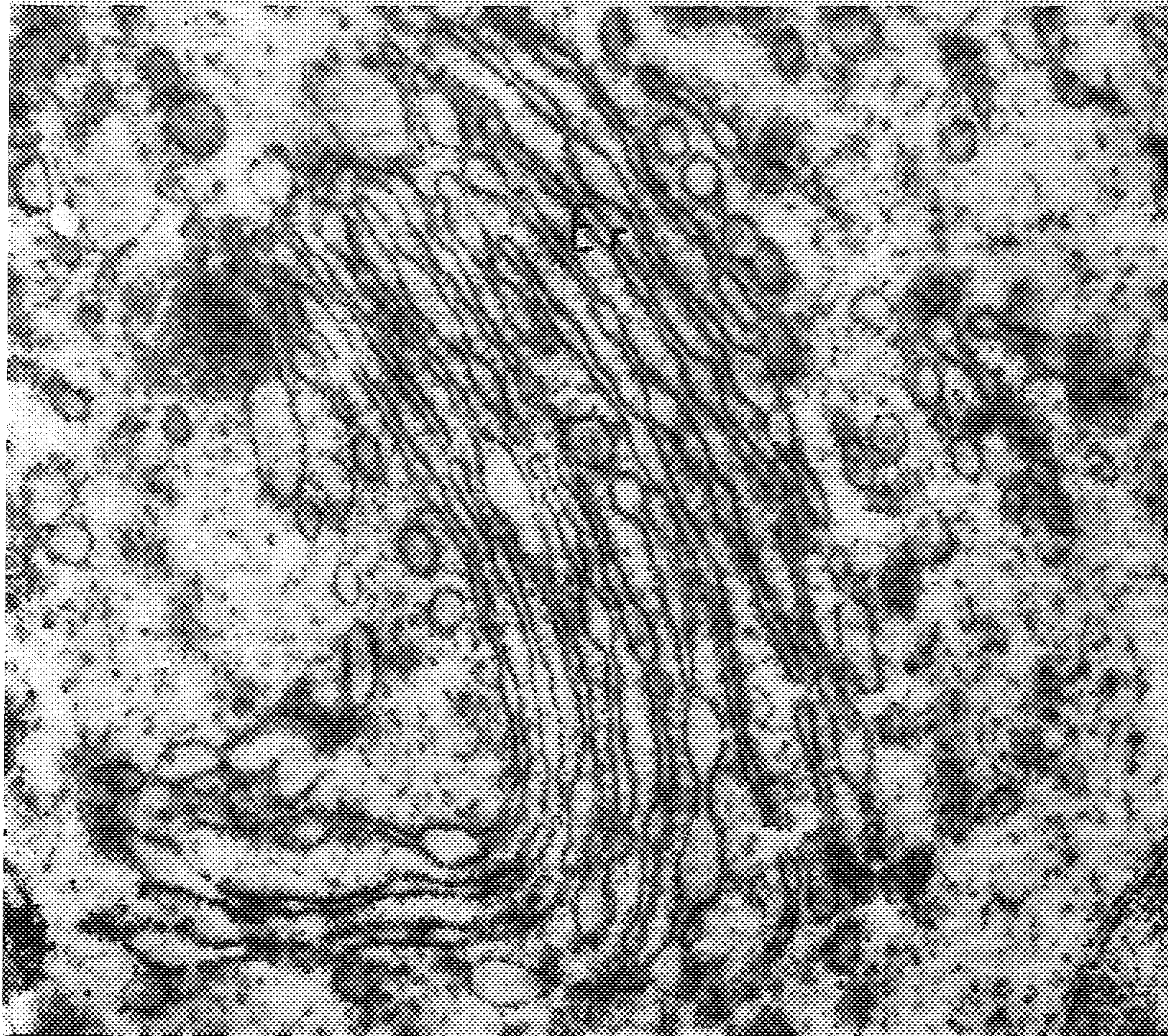


PLANCHE III.



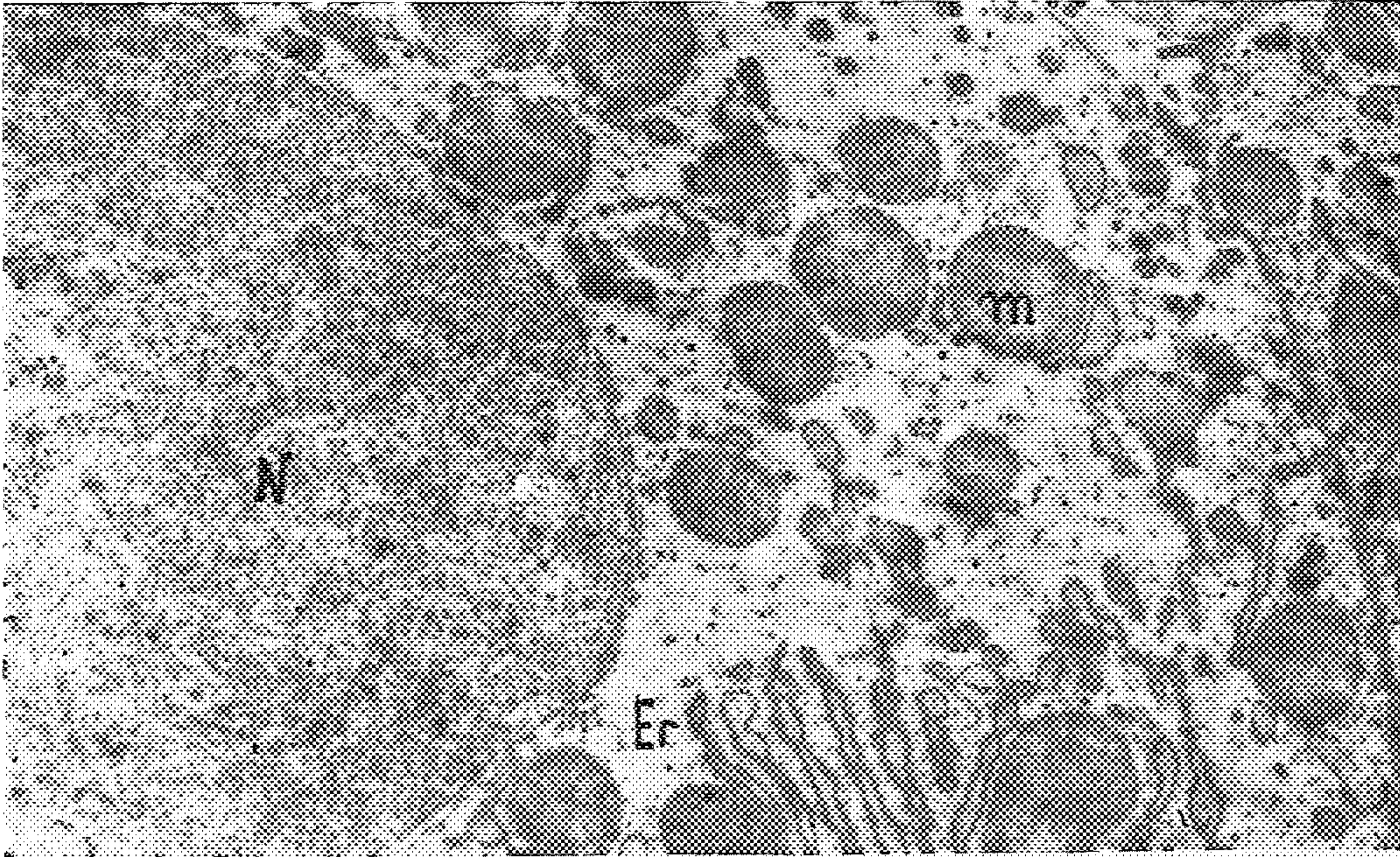
5



6

PLANCHE IV.

7



8

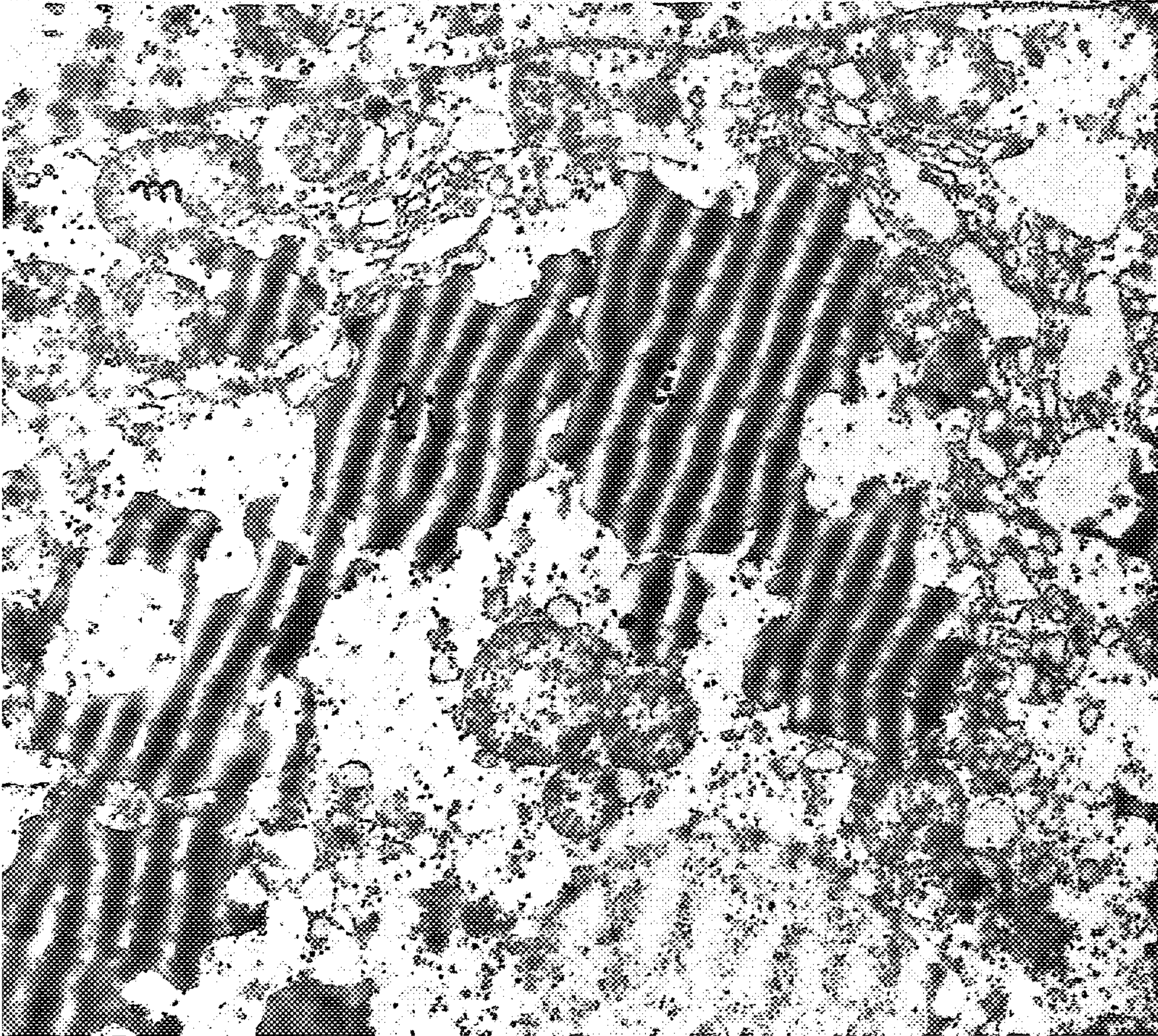


Fig. 5. — Hépatocyte. 20 h après la naissance. (G × 27 000.) Canalicule biliaire (cb) sans microvillosité, avec desmosome. « Corps denses » péribiliaires. Gonflement de vésicules ergastoplasmiques.

Fig. 6. — Hépatocyte. 1 h après la naissance. (G × 27 000.) Empilement de saccules ergastoplasmiques.

Fig. 7. — Hépatocyte. 1 h après la naissance. (G × 12 000.) Lamelles ergastoplasmiques, mitochondries sphériques, à matrice dense, pauvres en crêtes.

Fig. 8. — Hépatocyte. 20 h après la naissance. (G × 12 000.) Nombreuses et très volumineuses enclaves lipidiques dans le cytoplasme. Gonflement des vésicules ergastoplasmiques.

canalicules biliaires, forme sphérique des éléments du chondriome, réduction de l'ergastoplasme, transformations rapides entre les stades de 1 et 20 h marquées par l'éclaircissement matriciel et la visualisation des crêtes des mitochondries, un gonflement des vésicules ergastoplasmiques, l'apparition de volumineuses enclaves lipidiques.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) G. ALBOT et A. M. JEZEQUEL, *Arch. Mal. Appl. Dig.*, 51, 1962, p. 505-528.
(2) W. TH. DAEMS et TH. G. VAN RIJSSEL, *J. Ultr. Res.*, 5, 1961, p. 263-290.
(3) P. DROCHMANS, *J. Ultr. Res.*, 6, 1962, p. 141-163.
(4) E. ESSNER et A. B. NOVIKOFF, *J. Ultr. Res.*, 3, 1960, p. 374-391.
(5) J. C. HAMPTON, *Tex. Rep. Biol. Med.*, 18, 1960, p. 602-611.
(6) A. M. JEZEQUEL, *Path. Biol.*, 10, 1962, p. 501-525, 166 réf.
(7) H. E. KARRER et J. COX, *J. Ultr. Res.*, 4, 1960, p. 191-212.
(8) H. E. KARRER et J. COX, *J. Ultr. Res.*, 5, 1961, p. 116-141.
(9) J. C. H. DE MAN, W. TH. DAEMS, R. G. J. WILLIGHAGEN et TH. G. VAN RIJSSEL, *J. Ultr. Res.*, 4, 1960, p. 43-57.
(10) J. NORTH et J. K. POLLAK, *J. Ultr. Res.*, 5, 1961, p. 497-503.
(11) CH. ROUILLER, *Ann. Anat. Path.*, 2, 1957, p. 548-562.
(12) CH. ROUILLER et G. SIMON, *Rev. Internation. Hépatol.*, 12, 1962, p. 167-206, 241 réf.
(13) J. W. STEINER et S. CARRUTHERS, *Amer. J. Pathol.*, 38, 1961, p. 639-661.
(14) Y. TAMADA, *Arch. Hist. Jap.*, 14, 1958, p. 199-219.
(15) J. P. TURCHINI, *Ann. Histochim.*, 6, 1961, p. 99-110.

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine,*
Laboratoire de Zoologie,
Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand
et *Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie,*
C. N. R. S., Paris.)

PHYSIOLOGIE. — *Production expérimentale d'un syndrome d'hyperlipémie hypercholestérolémique chez le Lapin* (¹). Note de MM. **André Soulairac**, **Jean Cahn**, Mmes **Janine Van Steenkiste** (²) et **Monique Hérold**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Une surcharge par voie orale en huile de coton et cholestérol provoque au bout de 6 ou 20 jours chez le Lapin une hyperlipémie hypercholestérolémique, qui s'accompagne des différents éléments syndromiques des dyslipémies pathologiques : modification du rapport β-cholestérol/cholestérol total, sinuosité des vaisseaux du fond de l'œil, perturbation du lipidogramme. Ce syndrome se prolonge au moins 22 jours en dépit de l'arrêt de toute surcharge lipidique exogène.

Les troubles du métabolisme des lipides jouent un rôle dans la genèse de l'athérosclérose. Ces troubles ont un point commun, l'hypercholestérolémie, mais diffèrent en premier lieu par la nature des molécules qui véhiculent le cholestérol sanguin (β-lipoprotéines dans certains cas, chylomicrons dans d'autres) et, en second lieu, par leur mécanisme, car l'hypercholestérolémie peut être d'origine exogène (surcharge alimentaire) ou endogène (troubles métaboliques héréditaires ou acquis).

La technique expérimentale que nous avons utilisée chez le Lapin nous a permis, d'une part de créer un syndrome dyslipémique par surcharge alimentaire (administration orale de 2,5 ml par kilogramme d'huile de coton et de 1 g par kilogramme de cholestérol) pendant 6 ou 20 jours, d'autre part d'obtenir un trouble métabolique acquis puisque les perturbations du métabolisme des lipides ont persisté pendant plus de 22 jours en dépit de la suppression de tout apport exogène lipidocholestérolique.

Cette étude a été réalisée sur 157 lapins, dont 58 animaux témoins et 99 recevant une surcharge alimentaire lipidique, divisés en trois lots : 34 lapins reçoivent une surcharge de 6 jours, 20 lapins reçoivent une surcharge de 20 jours et 45 lapins dont les bilans métaboliques ont été établis 3, 5, 7, 10, 14 et 22 jours après l'arrêt de toute surcharge alimentaire lipidique.

Nos résultats ont été les suivants :

Une surcharge lipidocholestérolique de 6 jours provoque une hypercholestérolémie dépassant 7,80 g/l avec un cholestérol libre à 2,43 g/l. Les lipides totaux sériques atteignent une valeur voisine de 20 g/l. Les β-lipoprotéines sériques dépassent 230 unités, soit une augmentation de 548 % ($P < 0{,}001$) par rapport aux valeurs des témoins. Les valeurs du Kunkel-phénol, comme la turbidité du sérum, sont parallèlement augmentées. Au niveau du foie on note principalement une élévation importante du cholestérol total sans modification significative des acides gras totaux. Il s'agit donc d'un foie gras au cholestérol.

Une surcharge lipidocholestérolique de 20 jours provoque une augmentation considérable des lipides totaux sériques et du rapport β-choles-

térol × 100/cholestérol total, qui passe ainsi de 56,3-60,9 à 71,5-71,9. Parallèlement le lipidogramme montre une diminution très importante de la portion albumine α_1 (8,7 % en moyenne au lieu de 22-24 %) et une augmentation nette du groupe β (de 76-77,8 à 91,3 %). L'examen photographique de la vascularisation du fond de l'œil des animaux de ce groupe montre que la dyslipémie expérimentale ainsi créée provoque des modifications importantes de l'aspect des artères rétiniennes et, en particulier, une sinuosité caractéristique du trajet de ces vaisseaux.

Nous avons enfin vérifié que ce type de surcharge alimentaire lipidocholestérolique était capable d'induire un trouble métabolique acquis.

L'évolution des bilans humoral et hépatique entre le 3e et le 22e jour, après la suppression de tout apport en lipides, paraît bien démontrer l'existence d'une telle perturbation. En effet, au 22e jour, le cholestérol total et libre sérique reste encore très élevé, de même que les lipides totaux. Les β-lipoprotéines sont proportionnellement demeurées plus élevées que la turbidité du sérum dont les variations sont irrégulières à partir du 7e jour. Le taux en albumine tend, en général, à s'abaisser et au 22e jour cette baisse est encore de 22 %. Le rapport albumine/globuline demeure invariablement abaissé pendant ces 22 jours d'évolution. Enfin l'augmentation du Kunkel-phénol reste extrêmement importante bien qu'irrégulière.

Au niveau du foie, l'augmentation du cholestérol hépatique est importante et significative jusqu'au 14e jour; elle devient non significative entre le 14e et le 22e jour; les acides gras totaux hépatiques ont une variation irrégulière, ils sont augmentés entre le 5e et le 7e jour et abaissés entre le 10e et le 22e jour. Au 22e jour, la concentration en cholestérol hépatique n'est pas significativement différente de celle des animaux témoins, alors que la concentration en acides gras est significativement abaissée de 74 %. On peut donc penser que les perturbations humorales qui subsistent au 22e jour n'ont plus pour origine la surcharge hépatique en cholestérol (foie gras) que nous avions primitivement créée. La persistance d'une hyperlipémie, d'une hypercholestérolémie et d'une augmentation des β-lipoprotéines donne une image métabolique comparable à celle de l'hyperlipémie essentielle.

Il nous paraît possible d'utiliser cette méthode expérimentale pour étudier chez le Lapin des substances capables de prévenir les effets d'un apport exogène important en lipides et pour connaître ensuite leur influence sur les perturbations métaboliques acquises.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) Avec la collaboration de Mme F. Bonhomme (I. N. H.).

(2) Attachée de Recherches à l'I. N. H.

(*Laboratoire de Psychophysiologie, Faculté des Sciences, Paris
et Centre de Thérapeutique expérimentale, Hôpital de la Pitié, Paris.*)

NUTRITION. — *Relation entre les graisses du régime, les lipides corporels et les lipides du lait chez la Truie.* Note (*) de M. **Emmanuel Salmon-Legagneur** (1), présentée par M. Robert Courrier.

La teneur en acide linoléique du lait peut être considérablement augmentée chez la Truie en distribuant au cours de la gestation ou de la lactation une ration contenant 10 % d'huile de maïs. Selon que cette huile est distribuée pendant la gestation ou au cours de la lactation, l'enrichissement en acide linoléique se fait préférentiellement dans les graisses corporelles ou les lipides du lait.

Les lipides du lait ne sont pas tous synthétisés à partir des glucides : une certaine partie peut provenir de la ration lipidique et une autre être prélevée sur les dépôts adipeux, ce qui explique le remaniement considérable que subissent parfois ces dépôts au cours de la lactation (2).

Le but de la présente expérience a été d'examiner la possibilité de ces deux processus chez la Truie, lorsque celle-ci reçoit dans sa ration une quantité importante d'acide linoléique, qu'elle ne peut pas normalement synthétiser. A cet effet, 36 truies adultes de race Yorkshire Large White ont été utilisées et réparties en trois lots recevant, suivant les cas, un régime enrichi en acide linoléique par 10 % d'huile de maïs (régime L), ou essentiellement glucidique (régime G). Ces deux régimes étaient équilibrés pour l'apport azoté, vitaminique et minéral et les rations distribuées dans les trois lots étaient isoénergétiques, isoazotées et de même valeur biologique. La distribution des régimes aux trois lots se faisait de la façon suivante :

Lot LG : régime lipidique pendant la gestation et glucidique pendant la lactation;

Lot GL : régime glucidique pendant la gestation et lipidique pendant la lactation;

Lot GG (témoin) : régime glucidique pendant toute l'expérience.

Des échantillons de tissu adipeux sous-cutané scapulaire étaient prélevés sur les animaux au début et à la fin de la gestation et à la fin de la lactation. L'importance des dépôts adipeux était appréciée par la mesure aux ultrasons de l'épaisseur du tissu adipeux sous-cutané de la région dorso-lombaire. Au cours de la lactation, des échantillons hebdomadaires de lait étaient prélevés sur chaque truie et analysés. Les acides gras étaient dosés par spectrophotométrie ultraviolette.

Tissu adipeux sous-cutané. — Au cours de la gestation l'accroissement du tissu adipeux est important dans les trois groupes (20-25 %). L'influence de l'ingestion d'huile sur la composition des dépôts se fait nettement sentir pour le régime LG. On assiste en effet, dans ce cas, à une augmentation très importante du taux d'acide linoléique des graisses corporelles,

alors que celui-ci reste inchangé avec les régimes GG et GL. La teneur des autres acides gras, à l'exception des acides gras saturés dont la teneur diminue, est peu modifiée (tableau I).

TABLEAU I.

Teneurs en acides gras des dépôts adipeux de la Truie au cours de la reproduction (% lipides totaux).

Lot.	Stade physiologique.	Acides. Oléique.	Linoléique.	Diènes conjugués.	Linolénique.	Arachidonique.	Saturés.
LG.	Accouplement....	56,0	6,7	0,28	0,2	0,1	32,5
	Fin gestation.....	54,7	15,5	0,45	0,1	0,2	25,1
	Fin lactation.....	53,0	15,0	0,39	0,1	0,2	27,2
GL.	Accouplement....	57,1	6,2	0,28	0,2	0,1	31,9
	Fin gestation.....	57,7	6,6	0,30	0,2	0,2	30,9
	Fin lactation.....	57,4	7,8	0,27	0,1	0,2	30,6
GG.	Accouplement....	57,1	6,4	0,28	0,1	0,1	31,7
	Fin gestation.....	57,7	6,3	0,27	0,2	0,1	31,2
	Fin lactation.....	58,6	6,2	0,27	0,1	0,1	30,6

Pendant la lactation, la mobilisation du tissu adipeux correspond sensiblement aux quantités qui ont été déposées au cours de la gestation (19-26 %). Elle est maximale pour le lot LG qui avait reçu de l'huile pendant la gestation. Néanmoins, malgré ce prélèvement, la graisse corporelle en fin de lactation demeure très riche en acide linoléique dans ce lot. Par contre, la distribution d'huile de maïs après la parturition (lot GL) n'a pratiquement aucun effet sur la composition des graisses corporelles analysées en fin de lactation : avec le régime GL, l'enrichissement des dépôts en acide linoléique est insignifiante.

Il apparaît donc que c'est surtout au cours de la gestation que certains acides gras, comme l'acide linoléique, peuvent se fixer dans les dépôts adipeux de la Truie. Au cours de la lactation, ces mêmes acides gras ne se déposent pas et sont probablement utilisés à d'autres fins.

Production laitière. — Les quantités de lait produites ne diffèrent pas sensiblement dans les trois lots. Il n'en est pas de même pour la composition du lait, notamment pour la teneur en acide linoléique (tableau II).

TABLEAU II.

Composition moyenne du lait chez les truies recevant de l'huile de maïs à différents stades physiologiques.

	Constituants principaux (g % lait frais).					Acides gras (% lipides totaux).			
Régime.	Eau.	Matière azotée.	Lipides.	Lactose.	Matière minérale.	Oléique.	Linoléique.	Arachidonique.	Saturés.
LG.....	80,1	5,8	6,5	5,5	0,97	49,9	14,1	1,0	30,5
GL.....	78,8	6,3	7,9	5,3	1,05	48,4	22,0	0,8	24,4
GG.....	79,1	6,0	6,5	5,7	0,97	51,9	8,2	0,9	34,6

Le résultat le plus remarquable a trait au lot GL. La distribution d'huile de maïs pendant la lactation a eu pour premier effet une augmentation energitique d'environ 20 % de la teneur du lait en lipides totaux (à niveau calorique alimentaire égal) et pour deuxième effet une surcharge considérable du lait en acide linoléique, phénomène qui tend à s'accentuer avec le temps. Tout semble se passer comme si, chez la Truie, une partie importante de l'acide linoléique du régime participait plus ou moins directement à l'élaboration des graisses du lait ([3]). Dans le cas présent, 34 % au moins des lipides sécrétés dans le lait paraissent résulter de l'adjonction d'huile au régime. Cette utilisation des lipides du régime semble préférentielle, car dans ces conditions, il n'y a pas d'enrichissement des lipides de réserve en acide linoléique.

Les résultats fournis par le lot LG montrent, d'un autre côté, qu'une partie importante des lipides du lait peut également provenir des dépôts adipeux constitués pendant la gestation. Dans ce lot, en effet, l'augmentation de la teneur du lait en acide linoléique ne peut provenir que du régime distribué pendant la gestation. Le fait que dans le lot LG et dans le lot GG (qui ne reçoit pas d'huile de maïs) la teneur en acide linoléique du lait s'équilibre parfaitement avec celle des dépôts adipeux, semble montrer que la lipogenèse induite par la gestation constitue chez la Truie une étape habituelle de la sécrétion de certains acides gras du lait. Ceci souligne, au passage, l'un des rôles dévolu à l'anabolisme gravidique, lorsque celui-ci comporte l'élaboration de réserves adipeuses.

En bref, on constate qu'il existe chez la Truie en reproduction un certain équilibre dynamique entre les taux des acides gras du régime, des dépôts adipeux et des graisses du lait. Selon la chronologie de la distribution d'huile de maïs, la fixation d'acide linoléique peut se faire préférentiellement dans les graisses de réserve, ou directement dans les lipides du lait. Mais s'agit-il d'un phénomène général, intéressant également es acides gras saturés ? C'est ce que nous ne savons pas encore.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

([1]) Avec la collaboration de MM. J. Rettagliati, M. Guichard et de M[lles] Hélène Moutel et Huguette Dewulf.

([2]) E. Salmon-Legagneur, J. Perisse et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1921

([3]) Ceci est parfaitement en accord avec les résultats obtenus sur d'autres espèces, principalement monogastriques [([4]), ([5])].

([4]) W. Insull, J. Hirsch, T. James et E. Ahrens, *J. Clin. Investigat.*, 38, 1959, p. 443.

([5]) L. Hallanger et M. Schultze, *Proc. Soc. Exp. Biol.*, New-York, 96, 1957, p. 473.

(*Station de Recherches sur l'Élevage des Porcs, C.N.R.Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Quelques données sur la composition de la coque et du fluide périvitellin de l'œuf de* Archachatina (Calachatina marginata *Swainson*) (*Mollusque Gastéropode*). Note (*) de MM. **François Alaphilippe** et **Jean Michon**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La coque de l'œuf de *Archachatina marginata*, est constituée par une « combinaison organocalcaire » dont le minéral est la calcite. Le fluide périvitellin est caractérisé par une quantité très importante de galactose lié (11,5 %) sous deux formes : *galactogène* et *galactopeptides*.

Les dimensions importantes de l'œuf de *Archachatina marginata* permettent de le classer parmi les œufs les plus gros de tous les Gastéropodes ([1]) : c'est un ellipsoïde dont les axes ont en moyenne 22 et 16 mm. A la ponte, ces œufs sont recouverts d'un mucus visqueux et ont une couleur jaune clair plus ou moins vif. Leur coque, parfaitement lisse, a une épaisseur de 200 μ; elle présente, comme chez *A. fulica* ([2]), une fluorescence jaune très vive en lumière de Wood, même après plusieurs années; elle est doublée intérieurement d'une fine membrane transparente qui enveloppe le milieu où se développe l'embryon. Nos investigations ont porté, d'une part sur la structure de la coque, d'autre part sur la composition du fluide périvitellin.

La coque :

L'analyse chimique a été effectuée sur des œufs abandonnés à l'air sec pendant quelques mois : la déshydration du liquide interne rend alors très facile la séparation de la coque. Les résultats suivants ont été obtenus :

Humidité totale	0,70 %
Matière minérale soluble entièrement dans ClH (CO_3Ca)	93
Support organique (dont 0,45 % d'azote total exprimé en N)	6,3

La matière minérale représente donc 93 % de la masse totale. L'étude des cristaux par diffraction aux rayons X (méthode de Debye-Scherrer) de la coque de l'œuf d'une part, et de la coquille de l'animal d'autre part, montre que le carbonate de calcium présent dans ces deux formations est respectivement sous la forme de calcite et d'aragonite (ce dernier résultat complète ceux donnés par Bouillon ([3]). Au microscope polarisant, en coupe transversale sur plaque mince, le minéral de la coque de l'œuf se présente sous forme de « combinaisons organocalcaires » ([4]) grossièrement prismatiques, disposées perpendiculairement à la surface; quelques-unes de ces formations montrent les clivages caractéristiques de la calcite.

L'étude histochimique du support organique a été réalisée sur des coupes transversales de coques d'œufs fraîchement pondus, après fixation convenable et décalcification par l'acide trichloracétique.

Ce support se présente alors comme un réticulum très dense, finement granuleux, non métachromatique, très fortement fuchsinophile, ce qui

révèle une substance ne possédant pas de fonction acide libre, mais où peuvent apparaître des groupements électronégatifs après oxydation, c'est-à-dire un mucopolysaccharide neutre ou mucoïde. La réaction A. P. S., pratiquée après acétylation réversible, révèle l'existence de deux couches très inégales : une couche externe fort mince (5 à 10 μ), dépourvue de groupements α-glycol, et une couche interne très épaisse formée d'un mucoïde possédant au contraire ces groupements.

Le fluide périvitellin. — Ce liquide visqueux est enveloppé par une membrane de 15 à 20 μ d'épaisseur, appliquée contre la face interne de la coque calcifiée, dont elle se sépare facilement sur les coupes sériées minces. Cette membrane apparaît très homogène, sans réticulum ni granulations, non métachromatique, non fuschsinophile, colorable par le réactif de Schiff sans prétraitement. Il s'agit d'un mucoïde sans groupement α-glycol, contenant des fonctions amine et aminoacide, des fonctions aldéhyde ou cétone aliphatiques libres ou bien des groupes α-hydroxyaldéhyde, et des radicaux sulfhydriles (mais la réaction de Barnett et Seligman qui caractérise ces derniers est peut-être faussement positive s'il existe des fonctions aldéhyde libres).

Le liquide périvitellin a été analysé au moyen des techniques suivantes : pour les chlorures, calcium, phosphore, phosphatases : techniques déjà signalées ([1]); pour le potassium et le sodium : photométrie de flamme; pour les protides, hexoses conjugués, 6-désoxyhexoses, acide sialique, osamines, hexoses libres : techniques étudiées et modifiées par l'un de nous ([6]).

Les données ci-dessous ont été obtenues :

Potassium	13,2	méquiv ‰
Sodium	13,9	»
Calcium	15	»
Chlorures	42,5	»
Protides	31,15	g ‰
Hexoses libres (en glucose)	0,220	»
Hexoses conjugués	115,14	»
6-désoxyhexoses	3,575	»
Osamines	10,43	»
Acide sialique	Néant	
Phosphatases acides	1,92	unité
Phosphatases alcalines	13,08	unités

La comparaison de ces résultats avec ceux trouvés pour l'hémolymphe d'un animal normal ([5]) permet de noter les différences suivantes :

— la quantité de sodium est beaucoup plus faible dans le liquide périvitellin que dans l'hémolymphe (13,9 contre 67 méquiv) :

— la quantité de potassium est beaucoup plus grande (13,2 contre 2,8 méquiv);

— la quantité des protides totaux est presque le double (31,15 contre 18,25 g);

— les phosphatases alcalines sont ici présentes en quantité notable (13,08 unités Bodansky contre 0);

— enfin, les hexoses conjugués sont en quantité très importante. Ces hexoses sont formés uniquement de *galactose*, mis en évidence par chromatographie sur papier, après hydrolyse chlorhydrique suivant la technique de Michon (7). Ce galactose se présente sous deux formes, soit de *galactogène*, soit de *galactopeptides* : par électrophorèse sur papier, à pH 8,6, trois bandes sont révélées par le réactif à l'amidoschwartz, caractéristique des protéines, mais quatre zones sont mises en évidence par le réactif de Schiff après oxydation périodique; la bande non protidique, très intensément colorée par la réaction A. P. S., est formée de galactogène. Des études ultérieures pourront permettre l'isolement du galactogène et des galactopeptides, et préciseront la constitution de ces corps et de leurs constantes physiques.

Cette grande quantité de galactogène sous forme conjuguée déjà signalée chez *Helix pomatia* [(8), (9)], se rencontre rarement dans le règne animal à une telle concentration.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) SARASIN, *Ergebnisse Forchungen auf Ceylon*, 1, 1887-1889.
(2) FISCHER et coll., *J. Conchyliol.*, Paris, 93, 1953, p. 33-34.
(3) BOUILLON, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 89, 1958-1959, p. 229.
(4) RANSON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 133.
(5) MICHON et ALAPHILIPPE, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1349.
(6) MICHON, *Thèse d'État de Doctorat en Pharmacie*, Paris, 1959.
(7) MICHON, *Thèse d'État de Doctorat ès sciences*, Poitiers, 1961.
(8) MAY, *Z. Biol.*, 92, 1932, p. 319-330.
(9) BELL et BALDWIN, *J. Chem. Soc.*, 1941, p. 125-132.

(*Laboratoire de Zoologie,*
Faculté des Sciences de Poitiers
et *Laboratoire du Centre Hospitalier Universitaire de Tours.*)

BIOLOGIE. — *Analyse de l'histogenèse chez des Invertébrés adultes par une méthode de culture* in vitro. Note (*) de Mlle **Rosine Chandebois**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des Vers (Planaires, Annélides) adultes entiers, survivent dans un milieu pour cultures histiotypiques et s'y dédifférencient. Les cellules différenciées de manière irréversible ne sont pas remplacées. Des fragments sectionnés au moment de la mise en culture engendrent des régénérats atypiques qui demeurent indifférenciés.

J'ai étudié la destinée de vers adultes entiers ou sectionnés placés dans un milieu de culture synthétique convenant pour les cultures histiotypiques. Le technique a été mise au point chez la Planaire d'eau douce *Planaria subtentaculata.* Pour en vérifier le caractère général, elle fut appliquée à une Polychète sédentaire *Polydora flava* et à des Lumbricides (*Lumbricus herculeus* et *Eiseniella tetrædra*). Il me semble qu'on pourra l'appliquer à d'autres Invertébrés aquatiques de petite taille.

1. *Le milieu de culture.* — J'ai pensé qu'on pouvait composer des milieux synthétiques convenant pour des cultures histiotypiques en apportant à une solution saline appropriée (eau de mer ou liquide physiologique), glucosé à 1 $^0/_{00}$, des acides aminés dans les mêmes proportions que dans les tissus. Au préalable, des chromatographies ont été faites à partir de broyats de vers entiers.

Les résultats ont été assez différents suivant les groupes. Notamment, on ne décèle pas d'arginine chez les Planaires; il y en a peu chez les Lumbricides et beaucoup chez les Polychètes. La sérine est de beaucoup l'acide le plus important chez les Planaires. Il occupe une place secondaire chez les Annélides. Le milieu est donc différent pour chaque groupe étudié. Les acides aminés sont ajoutés à la solution saline dans les mêmes proportions que dans les hydrolysats de protéines, à la concentration totale de 60 mg/100 ml. Le milieu renferme en outre des antibiotiques et du rouge de phénol. J'ai également ajouté des extraits obtenus par microbroyage d'individus entiers dans leur milieu conforme. Après centrifugation et filtration, l'extrait est ajouté au milieu synthétique dans la proportion de 10 %.

Les vers sont mis dans des salières remplies de milieu aux trois quarts. Avant leur mise en culture, on les fait séjourner dans des solutions d'antibiotiques renouvelées pendant plusieurs jours. Nous n'avons pas encore obtenu une stérilisation parfaite : les vers transplantés renferment encore des bactéries qui limitent leur survie en proliférant dans les tissus.

2. *Blocage de la différenciation cellulaire.* — L'étude des régénérats formés *in vitro* montre que les phénomènes de différenciation cellulaire sont bloqués par le milieu. Chez les Planaires, malgré l'absence totale de cicatrisation, le « syncytium » du parenchyme prolifère par mitose, comme

en eau douce [1], et engendre un blastème. S'il devient beaucoup plus volumineux qu'un régénérat normal, *il demeure incapable de se différencier:* il ne forme ni épiderme ni organes nouveaux, yeux ou pharynx. Chez les Annélides, la régénération débute normalement, après fermeture de la plaie. Mais le régénérat s'accroît plus vite que dans les conditions normales et il ne se segmente pas. Les coupes histologiques montrent distinctement les trois feuillets ecto-, méso- et endodermiques qui sont formés de cellules toutes semblables et indifférenciées. Le cœlome ne se reconstitue pas.

Le blocage de la différenciation cellulaire se produit également dans la souche et dans les vers entiers, rendant les renouvellements normaux des cellules impossibles. Ainsi, dans le milieu de culture, les Planaires perdent leurs cellules épidermiques qui sont trouvées *isolées* et *vivantes* dans le milieu. Au bout de six jours, il n'y a plus d'épiderme. Le remplacement des cellules épidermiques qui se fait habituellement par des éléments totipotents du mésenchyme est impossible. Chez les Annélides, l'épiderme semble demeurer intact. Les coupes histologiques montrent cependant, au bout d'une semaine, que les cellules différenciées ont disparu *dans leur totalité* et ont laissé à leur place des espaces vides entre les cellules indifférenciées demeurées intactes. On ne peut attribuer le défaut de remplacement cellulaire à un blocage des mitoses, puisque celles-ci sont nettement favorisées par le milieu, comme en témoigne la rapidité de la régénération. Cette expulsion des cellules différenciées doit se produire également en milieu normal, mais elle est immédiatement compensée par l'activité des cellules indifférenciées.

3. *Dédifférenciation cellulaire.* — D'autres tissus subissent des changements importants, vraisemblablement dus à une dédifférenciation cellulaire et dont l'étude est actuellement en cours, mais on n'observe aucun signe de dégénérescence histologique.

Les Planaires, après la disparition de l'épiderme, prennent la forme d'amas parenchymateux d'aspect spumeux. Il n'y a plus de contractions musculaires. La trompe et les yeux disparaissent. Les tissus demeurent vivants pendant 18 jours au plus. Leur survie est en effet limitée par l'impossibilité de changer de milieu les fragments devenus trop fragiles. L'étude histologique ne sera possible qu'après la mise au point de techniques spéciales.

Chez les Annélides, on note principalement l'obstruction des cavités cœlomiques et du tube digestif antérieur par des cellules qui ne montrent aucun signe de dégénérescence.

Cette méthode de culture permettra sans doute d'éclaircir un certain nombre de problèmes relatifs à l'analyse des phénomènes d'histogenèse chez les Invertébrés. Les vers entiers sont vraisemblablement le siège de renouvellements tissulaires continus : chaque espèce possède un ou plusieurs systèmes de « transformations cellulaires » où les cellules indifférenciées sont en équilibre avec les cellules différenciées qu'elles engendrent, soit

temporairement, soit de manière irréversible. Le milieu permet donc d'analyser les phénomènes de remplacement cellulaire en déplaçant l'équilibre des systèmes dans le sens de la dédifférenciation. Les systèmes de transformation qui assurent chez les organismes supérieurs la rénovation continue de certains tissus soumis à l'usure semblent pouvoir être assimilés, chez les Vers, aux champs morphogénétiques et pourraient assurer la régénération. La méthode proposée permettra sans doute de préciser l'origine histologique des blastèmes.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) R. Chandebois, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 96, 1962, p. 203 à 227.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Marseille.*)

BIOLOGIE. — *Incorporation de thymidine tritiée chez* Hydra attenuata *normale et en cours de régénération.* Note (*) de Mlle **Xénia Kolenkine**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Hydra attenuata placée dans un milieu contenant de la thymidine tritiée, l'incorpore à des degrés variés. L'Hydre en voie de régénération présente une incorporation nettement plus importante que l'animal normal. Il apparaît que cette incorporation se trouve tout particulièrement liée à l'activité mitotique des cellules interstitielles et épithéliales (1). Au cours de la croissance régénérative en dehors du milieu tritié, on observe une disparition du marquage dans les régions à croissance maximale au profit des régions à croissance faible ou nulle.

Des travaux antérieurs (2) concernant la croissance, la régénération normale et après hétérogreffes de l'Hydre d'eau douce, nous ont conduit à envisager l'utilisation de traceurs radioactifs qui, pensions-nous, nous permettrait de suivre l'évolution et la migration de certains types cellulaires. Le choix de la thymidine tritiée nous est apparu d'autant plus judicieux que de nombreux auteurs employant ce traceur ont décelé une incorporation nucléaire particulièrement sélective.

Les Hydres (*Hydra attenuata*), sont placées dans de l'eau de source à laquelle on a adjoint une solution de thymidine tritiée. Les temps d'incubation ont été de 1, 4 et 45 h. L'activité du milieu varie suivant les expériences, de 1 à 50 μC/ml. Les activités les plus fréquemment utilisées sont de 5 et 10 μC/ml. La radioactivité est mise en évidence sur coupe par la méthode dite du « stripping film » (plaques Kodak AR 10). La durée d'exposition en chambre froide varie suivant la nature de l'expérience, mais n'est jamais inférieure à un mois.

De nombreux travaux ont montré que l'incorporation de la thymidine était liée à la division cellulaire. C'est pour cette raison que nos expériences ont comporté non seulement l'incubation en milieu tritié d'Hydres normales, mais aussi d'Hydres dont on a au préalable selectionné la région orale. En effet, cette section déclenche de très nombreuses mitoses. Parmi ces animaux amputés, certains ont été fixés à leur sortie du bain radioactif, d'autres après un séjour dans ce bain, ont poursuivi leur régénération en milieu non marqué et atteint en quelques jours la taille d'un individu normal. Cette dernière série d'expériences a été pratiquée dans le but de suivre l'évolution des éléments marqués au cours de la croissance régénérative.

Les résultats obtenus présentent les différences notables suivant la durée d'incubation.

1. *Résultats obtenus après des temps d'incubation courts :* 1-4 h. — Les différences entre les animaux entiers et les animaux amputés, fixés à la sortie du milieu radioactif, sont essentiellement quantitatives. En effet, en ce qui concerne l'Hydre normale, l'incorporation nucléaire est faible :

elle ne devient nettement décelable qu'après six mois d'exposition et ne s'effectue qu'au niveau d'un nombre relativement peu important de noyaux. Par contre, les animaux en voie de régénération présentent un marquage très intense après des périodes d'exposition courtes (un mois et demi-deux mois) et le nombre de noyaux marqués est nettement plus important.

Mais dans les deux cas, la radioactivité se retrouve au niveau des mêmes catégories cellulaires. Se trouvent marquées les cellules interstitielles, et les noyaux des cellules épithéliales ectodermiques et endodermiques. Dans l'ectoderme, un examen préliminaire semble montrer que les cellules interstitielles isolées ne sont pas ou sont rarement marquées, alors que ces cellules groupées par deux à six éléments, sont souvent toutes marquées et avec une intensité comparable. Par ailleurs, cette intensité d'incorporation peut varier d'un groupe à un autre. Ces cellules groupées sont considérées comme provenant d'une même cellule par divisions successives, divisions précédant leur différenciation en cnidoblastes puis en nématocystes.

Dans l'endoderme, les cellules interstitielles présentent une répartition différente, elle sont peu nombreuses, toujours isolées et appliquées contre la mesoglée. Elles sont néanmoins marquées. Ces cellules donneraient naissance aux cellules glandulaires digestives.

De plus, la répartition des éléments marqués n'est pas uniforme pour toutes les régions du corps.

Dans l'animal normal, les cellules radioactives se rencontrent surtout dans la région gastrique depuis la zone immédiatement sous-tentaculaire jusqu'au pédoncule pédieux compris. Dans cette dernière région dépourvue de cellules interstitielles, le marquage intéresse surtout les noyaux épithéliaux. Les tentacules et le disque pédieux en sont dépourvus.

Dans l'Hydre amputée de sa région orale, on retrouve une incorporation ectodermique très intense de la colonne gastrique, et l'absence de marquage du disque pédieux. Mais de plus, il existe de nettes différences régionales d'incorporation pour la zone gastrique elle-même. Les éléments ectodermiques marqués sont plus nombreux dans les 2/3 supérieurs de la colonne gastrique. Il en est de même pour les cellules épithiales endodermiques surtout marquées dans la zone proche de la section.

Le bourgeon éventuellement porté par une telle hydre amputée présente une radioactivité peu intense, comparable à celle des animaux plongés entiers dans le liquide (six mois d'exposition).

2. *Résultats obtenus après une incubation prolongée.* — Les Hydres séjournant après section pendant 45 h dans le milieu tritié, c'est-à-dire jusqu'à l'apparition des ébauches de tentacules, montrent une incorporation nucléaire particulièrement intense pour des temps d'exposition plus courts. De nouvelles catégories cellulaires se trouvent marquées :

cnidoblastes à différents stades de différenciation, et nématocystes des ébauches tentaculaires. En ce qui concerne l'endoderme, le marquage se localise nettement au niveau de la région orale en cours de régénération.

Par ailleurs, en plus de cette incorporation nucléaire, il apparaît un marquage du cytoplasme se répartissant de façon uniforme dans les cellules épithéliales suivant les travées cytoplasmiques, quelle que soit la région du corps. Dans l'état actuel du travail, la signification de ce marquage est difficile à préciser. L'hypothèse suivante peut être avancée : l'incubation prolongée dans un milieu non stérile peut s'accompagner d'une métabolisation de la thymidine par des bactéries, l'Hydre incorporant alors un produit de dégradation de la thymidine initiale.

3. *Évolution du marquage de l'animal régénérant dans un milieu normal.* — Après une période d'incubation de 24 h, l'animal a été replacé dans son milieu normal pendant 4 et 10 jours.

Lorsqu'on compare les résultats ainsi obtenus avec ceux précédemment décrits, on observe un déplacement des zones à forte radioactivité. L'incorporation qui, au départ, est maximale dans la région gastrique, zone de croissance et de différenciation, devient en fin de régénération très faible ou nulle. Mais par contre, les régions orales et tentaculaires régénérées recèlent la plupart des éléments marqués. Ces éléments sont alors représentés par des cellules différenciées, épithéliales, glandulaires, nématocystes et non plus des éléments indifférenciés.

En conclusion, l'examen des animaux ayant séjourné peu de temps dans le milieu tritié, semble bien montrer l'existence d'un lien entre l'activité mitotique et l'incorporation de thymidine. En effet, le marquage se localise pour la plus grande part, au niveau des cellules interstitielles en voie de division. Par ailleurs, chez l'animal amputé, l'intensité du marquage diminue dans la région basale de la colonne plus éloignée de la section. Or, nous savons que la section déclenche des mitoses d'autant moins nombreuses qu'on s'éloigne de la région blessée. Enfin, chez l'animal entier, les régions à croissance nulle, tentacules et disque pédieux ne sont pas marquées.

D'autre part, la présence simultanée de noyaux épithéliaux marqués et de cellules interstitielles dans les tissus semble confirmer l'idée souvent exprimée que les cellules épithéliales participent activement à la croissance normale et régénérative au même titre que les cellules interstitielles. Ainsi, ces dernières n'auraient pas dans le renouvellement des tissus de l'animal, le rôle exclusif qu'on a tendance à leur attribuer.

Au cours de la croissance de l'animal régénéré, le déplacement du marquage peut avoir deux causes distinctes. Tout d'abord on peut considérer sa disparition au niveau de la zone gastrique comme une dilution consécutive aux nombreuses divisions des cellules initialement marquées. D'autre part, assurant le renouvellement cellulaire de la région orale,

une proportion importante de ces cellules se trouve éliminée au cours de la croissance.

Il apparaît donc non seulement que la thymidine se trouve rapidement incorporée dans les cellules en voie de division active, mais aussi que le marquage disparaît dans les jours qui suivent, selon des modalités qui restent cependant à préciser.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) Au moment de mettre sous presse, nous est parvenu, un article de BURNETT, BAIRD et DIEHL, *Sciences*, 138, 16 novembre 1962. Ces auteurs ont constaté une forte incorporation dans les tissus d'Hydres amputées, mais ont obtenu des résultats négatifs en ce qui concerne l'Hydre entière. Ils en déduisent que la paroi muqueuse de l'ectoderme s'opposerait à la pénétration de grosses molécules.

(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1605 et 1748.

(*Laboratoire de Biologie, I. N. S. A., Lyon.*)

BIOLOGIE. — *Sur le système génital mâle chez* Jenynsia lineata [1] (Cyprinodontiformes, Jenynsiidæ) *et les affinités phylogénétiques de cette espèce avec les familles voisines.* Note (*) de M. **Tahsin Mohsen**, transmise par M. Théodore Monod.

La viviparité existe chez quatre familles de l'ordre des *Cyprinodontiformes*, à savoir : les *Goodeidæ*, les *Pœciliidæ*, les *Jenynsiidæ et les Anablepidæ*. Chez la famille des *Horaichthyiidæ*, elle est encore douteuse.

Les travaux de Turner (1940) [2], Siccardi (1940) [3] et de Mendoza (1956, 1958) [4] ont pu démontrer que la viviparité dans ces familles est toujours accompagnée par le développement de certains organes qui facilitent les échanges gazeux entre les embryons et la mère; d'autre part, ils facilitent leur alimentation dans les follicules ou dans la cavité ovarienne, selon le mode de gestation.

Le problème de l'adaptation à la viviparité, a attiré l'attention de nombreux auteurs; tandis que l'emmagasinage des spermatophores, chez les mâles, et leur transmission du pore génital mâle au pore génital femelle, n'a pas toujours été étudié. Les nageoires anales modifiées, chez les mâles de *Pœciliidæ* (dont le système uro-génital n'a par ailleurs, rien de particulier) ont été généralement bien décrites. Ceci est dû à l'importance que ces structures présentent du point de vue systématique. La structure du système uro-génital chez les *Anablepidæ*, est par contre connue depuis fort longtemps.

Ayant découvert, récemment, un organe copulateur interne très évolué chez les mâles de *Goodeidæ* (1961) [5] : pseudo-pénis, ceci nous a incité à étudier le système génital mâle chez les *Jenynsiidæ*, compte tenu de la position systématique occupée par cette famille. Cette étude nous a amené à constater que ce système est très proche de celui des *Anablepidæ*; il présente néanmoins des affinités avec les *Goodeidæ*.

Le système génital mâle chez *Jenynsia lineata*, comporte deux testicules de taille inégale. Ces deux testicules sont antérieurement soudés l'un à l'autre, alors que postérieurement ils sont complètement séparés. Les canaux déférents de chaque lobe testiculaire déversent les spermatophores dans un canal déférent principal, qui se situe près de l'axe sagittal de l'animal. Chacun des deux canaux déférents principaux s'ouvre dans un canal nettement plus dilaté, dont les parois sont rejetées en villosités, et qu'il convient d'appeler vésicule séminale. Les deux vésicules séminales, s'étirent caudalement et traversent le péritoine pour déboucher finalement dans une grosse vésicule en forme de poire. Cette vésicule se trouve coincée dans l'angle entre l'extrémité du tube digestif et les muscules gonopodiaux, dissimulée à droite et à gauche par les muscles *protractor analis*. Cette vésicule, à parois musculaires minces, donne

extérieurement l'impression d'être unique. Son histologie montre qu'elle est en réalité partagée en deux compartiments :

— un compartiment antéro-ventral, dans lequel se déversent les deux vésicules séminales. La surface interne de ce compartiment n'émet aucune villosité, c'est pour cette raison qu'il convient de l'appeler réservoir séminal, pour le distinguer de ces derniers (les vésicules séminales);

— un compartiment postéro-dorsal, dans lequel les deux uretères s'ouvrent dorsalement : la vessie urinaire.

Les deux compartiments se terminent postérieurement par deux canaux étroits qui sont entourés par un sphincter très puissant. A l'intérieur du sphincter, les deux canaux (séminal et urinaire) se fusionnent en un canal

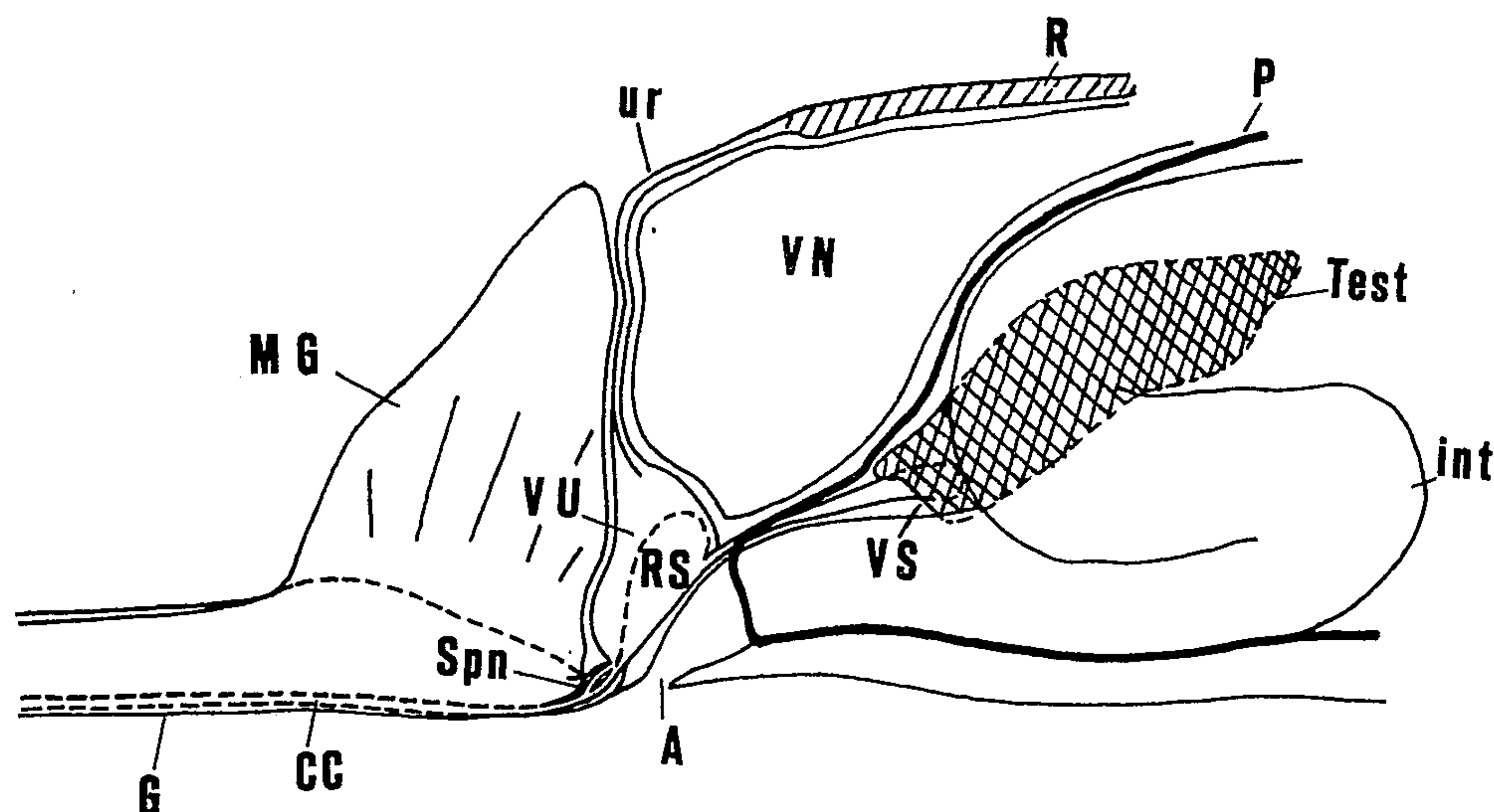


Schéma montrant la disposition du système uro-génital mâle par rapport aux organes voisins, chez *Jenynsia lineata* Jenyns.

A, anus; C.C., canal commun; G, gonopode; Int, intestin; M. G., muscles gonopodiaux; P, péritoine; R, reins, R. S., réservoir séminal; Sph., sphincter; Test., testicules; Ur., uretères; V.S., vésicule séminale; V. N., vessie natatoire; V. U., vessie urinaire.

unique que nous appelons le canal commun. Ce canal commun glisse sur les premiers rayons du gonopode, en suivant le contour de ceux-ci, autrement dit, il se trouve dans l'axe de l'animal, puis passe à droite ou à gauche de cet axe, selon que l'animal est dextre ou sénestre et s'ouvre finalement à l'extrémité libre du pénis.

Conclusion. — Les deux familles : *Jenynsiidæ* et *Anablepidæ*, sont les seules parmi les *Cyprinodontiformes* à présenter, chez le mâle, un gonopode en forme de tube qui porte un orifice uro-génital à son extrémité. D'autre part, elles sont également les seules dont la nageoire anale mâle ainsi que son système suspensorial ne changent pas de position au cours de la morphogénèse. Chez les autres familles, on constate un déplacement, plus ou moins appréciable, de ceux-ci dans le sens céphalique.

Malgré ces deux points importants, Turner (1950) ([6]) a émis une hypothèse selon laquelle les *Anablepidæ* seraient, phylogénétiquement parlant, plus proches de *Pœciliidæ* que des *Jenynsiidæ*. Il s'est basé pour son hypothèse sur le fait que dans ces deux familles (*Anablepidæ* et *Jenynsiidæ*) la gestation est à prédominance folliculaire.

La structure du système uro-génital mâle chez *Jenynsia lineata*, qui ressemble d'une façon étonnante à celle d'*Anableps tetrophthalmus*, nous semble mettre en doute la validité de l'hypothèse de Turner; elle doit apporter un élément supplémentaire, mais certain, en faveur du rapprochement entre les deux familles : *Jenynsiidæ* et *Anablepidæ*.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

([1]) Le matériel fixé au formol, qui a servi pour cette étude, m'a été fourni par le Docteur E. Messner, du Muséum d'Histoire naturelle de Montevideo, Uraguay.

([2]) C. L. Turner, *J. Morph.*, 67, 1940, p. 271-289.

([3]) E. M. Siccardi, *C. R. Soc. Biol.*, 134, 1940, p. 494-496.

([4]) G. Mendoza, *J. Morph.*, 99, 1956, p. 73-96; 103, 1958, p. 539-555.

([5]) T. Mohsen, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3327.

([6]) C. L. Turner, *J. Morph.*, 86, 1950, p. 329-366.

(*Laboratoire de biologie animale, Faculté des Sciences, Dakar.*)

BIOCHIMIE. — *Mise en évidence d'un type de combinaisons non décrites entre l'acide déhydroascorbique et certains aminoacides.* Note (*) de MM. **Benoit Wurtz** et **Jean-Claude North**, présentée par M. Roger Heim.

L'acide déhydroascorbique est susceptible de se combiner par chauffage en solution aqueuse avec un certain nombre d'aminoacides pour donner des composés colorés en rouge, définis par leur spectre d'absorption et qui ne semblent pas encore avoir été décrits. Une technique d'extraction et de purification de ces substances est indiquée.

Des résultats obtenus précédemment [1] ont démontré l'existence, dans les cultures d'une souche de *Pseudomonas fluorescens*, d'une association d'un type non défini entre l'acide 2-cétogluconique et une fraction polypeptidique. C'est pour tenter de préciser la nature de cette association que les recherches préliminaires faisant l'objet de la présente Note ont été entreprises en utilisant des composés de structure voisine de celle de l'acide 2-cétogluconique et de préparation plus aisée : l'acide 2.3-dicéto-L-gulonique et sa lactone, l'acide déhydroascorbique. Nous nous sommes proposés d'étudier le comportement de ces substances vis-à-vis des aminoacides constitutifs de la fraction polypeptidique. L'expérience a montré que l'acide déhydroascorbique peut se combiner à un certain nombre d'aminoacides en donnant des composés colorés en rouge ou en jaune, qui à notre connaissance n'ont pas encore été décrits.

Le type de ces combinaisons est celui qu'on obtient avec le *glycocolle* en opérant dans les conditions suivantes : on mélange des volumes égaux de solution de glycocolle à 5 % et d'acide déhydroascorbique à 1 % (préparé en oxydant l'acide ascorbique, soit au brome, soit à la norite); le mélange est porté au bain-marie bouillant : il apparaît une coloration rose qui s'intensifie et atteint son maximum après 5 mn de chauffage. Cette solution présente un maximum d'absorption de 513 mμ et un plateau dans l'ultraviolet (à partir de 400 mμ). Si l'on utilise un acide déhydroascorbique préparé par oxydation à la norite, l'analyse révèle un deuxième maximum d'absorption à 383 mμ. Le spectre de ce type de combinaison est représenté dans la figure 1. La substance responsable de ce spectre a pu être isolée sous une forme presque pure par la *technique* suivante : à 20 ml de solution colorée (obtenue comme il vient d'être dit et refroidie), on ajoute 150 à 200 mg de norite; on agite et on laisse en contact pendant 2 à 3 mn : la solution est entièrement décolorée. On recueille le charbon dans un creuset de verre fritté (Gooch n° 4) dans lequel il subit un premier lavage à l'eau distillée. On l'entraîne ensuite dans un ballon renfermant 1 l d'eau distillée. Après agitation et contact d'une dizaine de minutes la suspension est

filtrée sur un entonnoir de Büchner : le lavage à l'eau distillée est prolongé jusqu'à élimination des dernières traces d'acide déhydroascorbique (réaction négative à la 2.4-dinitrophénylhydrazine). On élue ensuite sur l'entonnoir de Büchner par 50 ml, environ, d'éthanol à 50 % tiède (40°C); on arrête lorsque les dernières portions deviennent incolores. On réunit les éluats d'une vingtaine d'essais identiques et l'on concentre sous vide, à 40°C, à un volume final de 100 ml. Cette solution renferme entre 60 et 80 mg de substance colorée, souillée d'une petite quantité d'acide déhydroas-

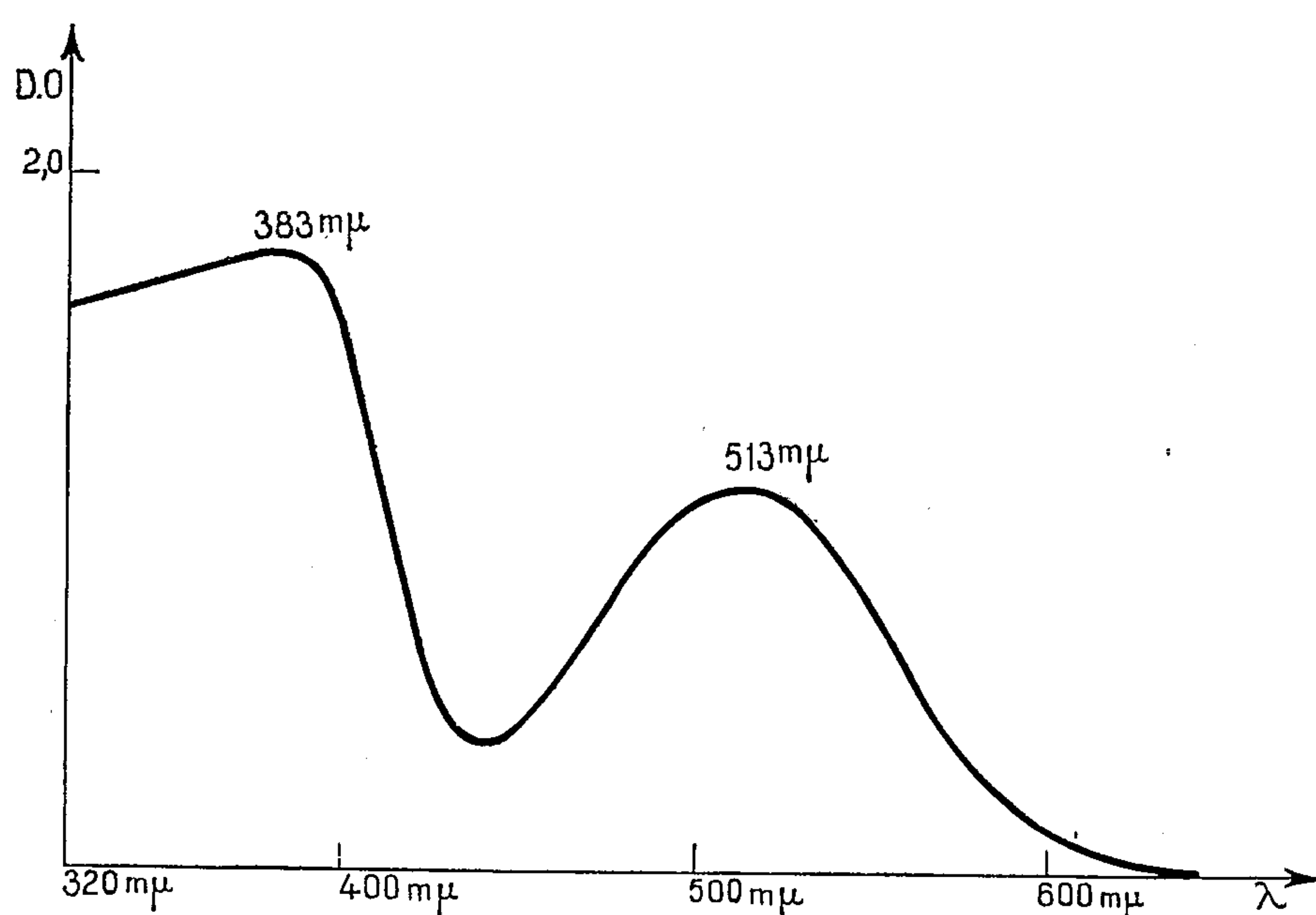


Fig. 1. — Spectre d'absorption de la combinaison acide déhydroascorbique-glycocolle dans le milieu réactionnel.

corbique libre, comme l'indique l'essai suivant. On traite, par le procédé, un *mélange non chauffé* de glycocolle et d'acide déhydroascorbique : on constate que le charbon ne retient pas de glycocolle, mais il fixe énergiquement de petites quantités (environ 2 % de la quantité initiale) d'acide déhydroascorbique qu'un lavage à l'eau, même prolongé, n'élimine pas et qui sont éluées par l'alcool à 50 %. *Les propriétés* de la solution hydroalcoolique concentrée du produit isolé sont les suivantes : elle prend une teinte jaune orangé pâle par chauffage, ou par traitement (à froid) par des acides (SO_4H_2, HCl, CH_3—COOH), des bases (NaOH, NH_4OH), des réducteurs (SO_3HNa) ou des oxydants (Br).

La dessiccation sous vide (30°C) conduit à un résidu amorphe jaunâtre, facilement soluble dans l'eau, l'éthanol, insoluble dans les alcools butylique et amylique, le chloroforme, le benzène, l'éther. Chromatographiée sur papier (Whatman n° 1, solvant : éthanol-méthanol-eau : 9/9/2) la substance migre sous forme d'une tache rose : R_f 0,176.

Son spectre d'absorption, reproduit dans la figure 2, est voisin de celui que présente la solution initiale (maximum à 513 et à 387 mμ). La substance est réductrice vis-à-vis des sels de cuivre [méthode de Nelson (2)] et elle renferme de l'azote : 3,1 à 3,2 % (Kjeldahl).

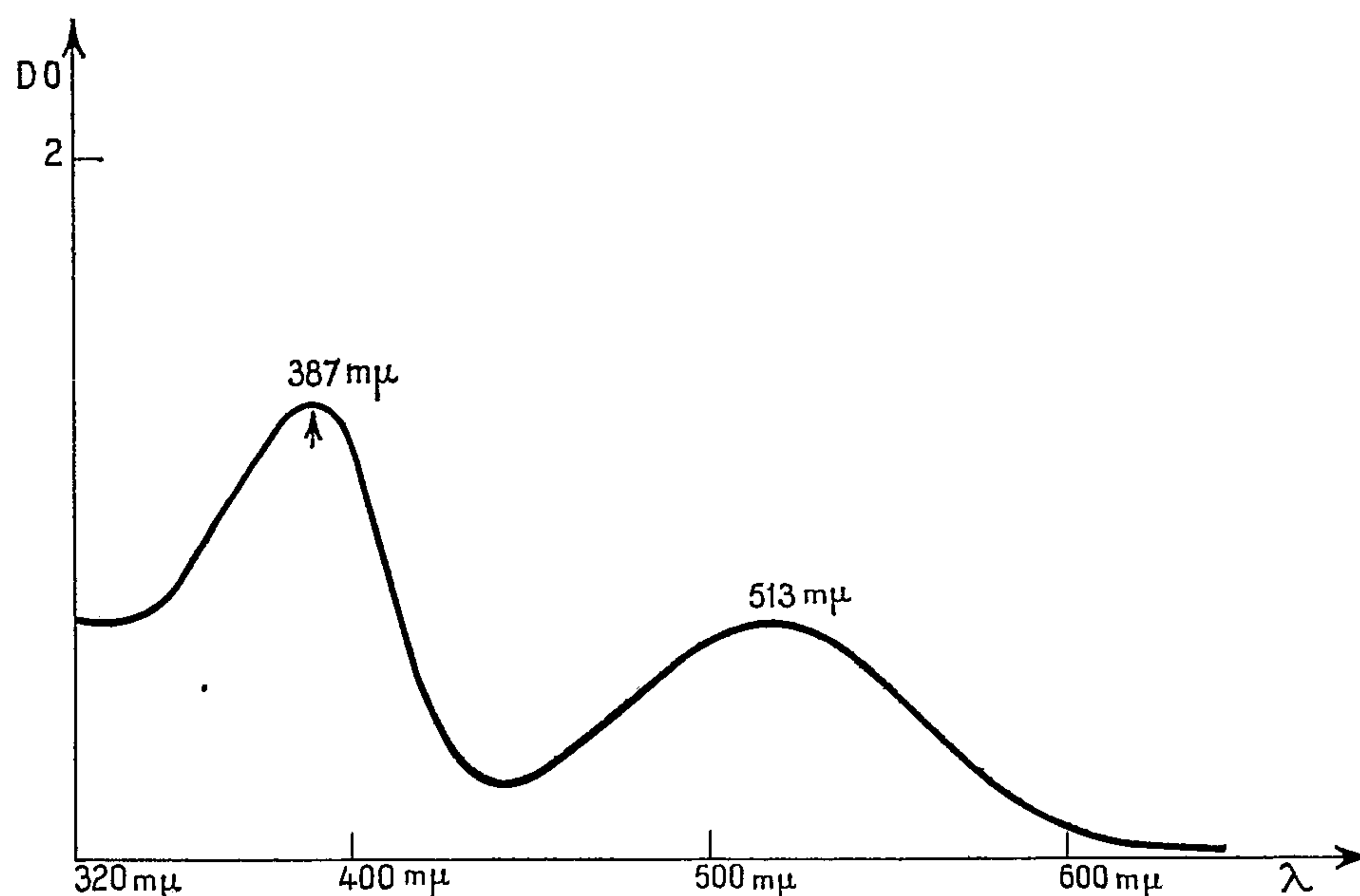


Fig. 2. — Spectre d'absorption de la combinaison acide déhydroascorbique-glycocolle dans l'éluat alcoolique.

Une réaction aboutissant à la formation de substances caractérisées par un spectre et des propriétés analogues s'observe si l'on remplace le glycocolle par la D, L-alanine, la L-(+)-valine, la D, L-sérine, la D,L-méthionine, la L-(+)-asparagine, l'acide L-(+)-glutamique, la L-(+)-arginine, la L-(−)-histidine (HCl), la L-(+)-tyrosine.

Le L-(−)-tryptophane, la L-(+)-cystéine donnent une coloration jaune. La L-(−)-leucine, l'acide D, L-aspartique, la L-(+)-lysine, l'indole ne donnent pas de coloration.

Enfin, par chauffage de l'acide 2.3 dicéto-L-gulonique préparé d'après la méthode de Penny et Zilva (3) avec du glycocolle, on obtient une solution faiblement teintée en jaune orangé, alors qu'en présence d'acide ascorbique aucune coloration n'apparaît.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) B. Wurtz et Mme D. Cagniant, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1923.
(2) N. Nelson, *J. Biol. Chem.*, 153, 1944, p. 375.
(3) J. R. Penny et S. S. Zilva, *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 1.

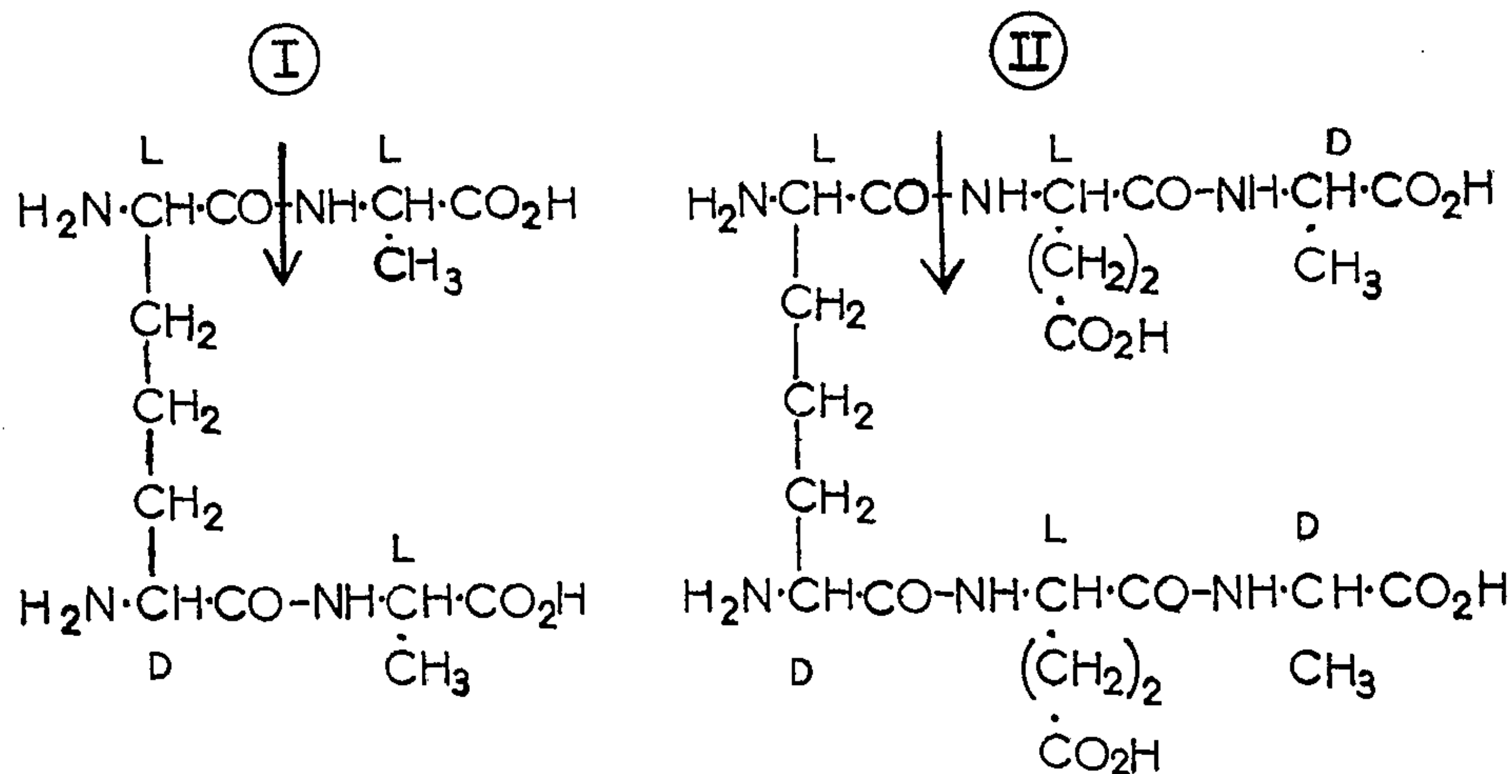
(Laboratoire de Biochimie microbienne de la Faculté des Sciences, 2, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de la leucine-aminopeptidase sur des peptides symétriques de l'acide* meso-α, α'-*diaminopimélique* (1). Note (*) de Mme **Claude Nicot** et M. **Évanghelos Bricas**, présentée par M. Georges Champetier.

Par l'action de la leucine-aminopeptidase sur les peptides symétriques *meso*-DAP-bis-(L-Ala), *meso*-DAP-bis-(α-L-Glu-D-Ala), bis-(L-Ala)-*meso*-DAP et bis-(α-L-Glu)-*meso*-DAP, on obtient les peptides non symétriques : *meso*-DAP (D)-L-Ala, *meso*-DAP (D)-(α-L-Glu-D-Ala), L-Ala-(D)*meso*-DAP et α-L-Glu-(D)*meso*-DAP (2).

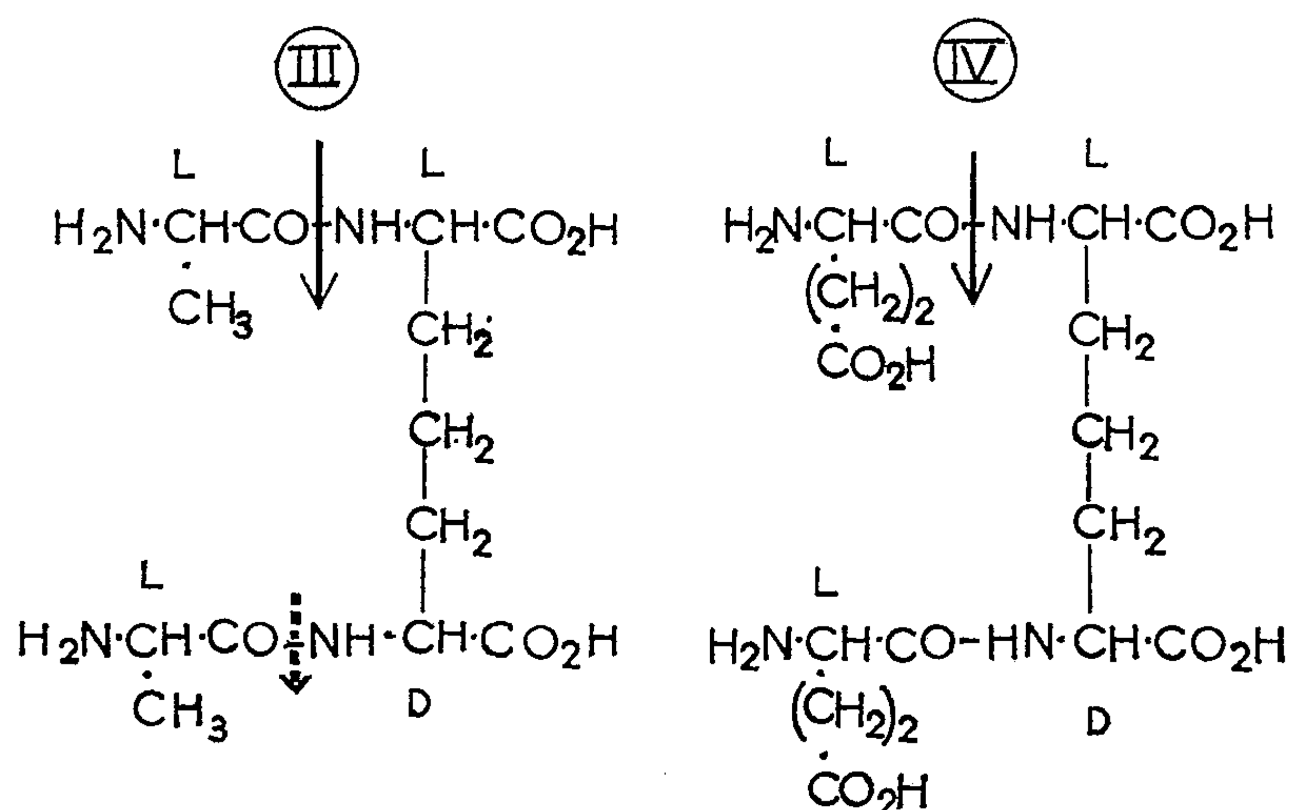
L'action de la carboxypeptidase A sur des peptides synthétiques du *meso*-DAP (2) a été étudiée dans un récent travail (3). Nous décrivons ici les résultats de l'action de la leucine-aminopeptidase sur quatre peptides synthétiques contenant le *meso*-DAP.

Les exigences de spécificité de cette aminopeptidase vis-à-vis de la structure et de la configuration de l'acide aminé N-terminal et N-pénultième ont déjà été déterminées avec une grande variété de substrats [(4), (5)]. D'après ces études, la résistance à l'hydrolyse de toute liaison peptidique entre un acide aminé N-terminal de configuration D et un acide aminé N-pénultième de configuration L (liaison D-L), est totale. Par contre, la vitesse d'hydrolyse d'une liaison L-D est fonction de la nature de la chaîne latérale des deux acides aminés qui participent à cette liaison; elle est toujours beaucoup plus faible que celle de la liaison entre les mêmes acides aminés de configuration L.

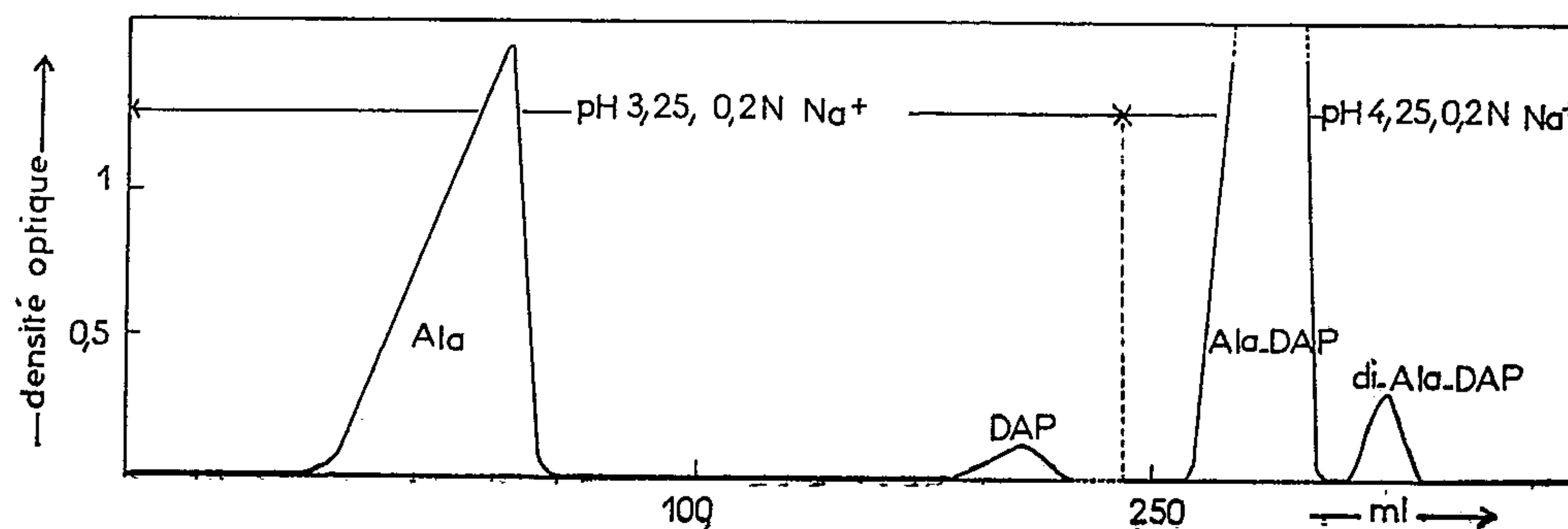


A notre connaissance, le comportement de cette enzyme vis-à-vis des liaisons peptidiques auxquelles participe le *meso*-DAP n'a pas encore été examiné. Nous avons soumis à l'action d'une préparation de leucine-aminopeptidase « Worthington » deux peptides contenant le *meso*-DAP en position N-terminale : le *meso*-DAP-*bis*-(L-Ala) (I) et le *meso*-DAP-bis-(α-L-Glu-D-Ala) (II) et deux peptides ayant le *meso*-DAP en position

N-pénultième : le bis-(L-Ala)-*meso*-DAP (III) et le bis-(α-L-Glu)-*meso*-DAP (IV) ([6]). Les peptides (I) et (III) se sont révélés meilleurs substrats que les peptides (II) et (IV). Cette différence nous a amenés à choisir les conditions suivantes : incubation à pH 8,8 pendant 10 h en présence de 25 μg d'enzyme par millilitre de solution pour les substrats (I) et (III) et à pH 8,2, pendant 24 h avec 100 μg d'enzyme par millilitre pour le (II) et 48 h avec 200 μg d'enzyme par millilitre pour le (IV); dans tous les cas, la température était 40°, la concentration en substrat 0,025 M dans un tampon tri-(hydroxyméthyl)-aminométhane 0,1 M en présence de Mg^{++} 0,005 M.



Dans le cas des peptides (I) et (II) (*meso*-DAP N-terminal) on n'a pas trouvé de *meso*-DAP dans le produit d'hydrolyse enzymatique donc, parmi les liaisons dans lesquelles se trouve impliqué le *meso*-DAP, seules les liaisons L-L étaient hydrolysées. Dans le cas des peptides (III) et (IV) (*meso*-DAP N-pénultième) la petite quantité de *meso*-DAP obtenu après séparation des produits d'hydrolyse sur Amberlite CG-120 selon Moore et coll. ([8]) indique que les liaisons L-D dans les conditions expérimentales choisies s'hydrolysent à un très faible degré. Ainsi par l'action de cette aminopeptidase sur les substrats (I) et (III) nous avons préparé les



dipeptides non symétriques *meso*-DAP (D)-L-Ala (V) et L-Ala-(D)*meso*-DAP (VI). La figure montre la séparation des produits d'hydrolyse et les conditions de leur élution pendant l'isolement du peptide (VI). On obtient 258 mg du (V) à partir de 450 mg du (I) (Rdt 73 %) et 296 mg du (VI) à partir de 500 mg du (III) (Rdt 75 %).

Le peptide (V), légèrement hygroscopique, a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{22}$ — 50,7 ± 1° (c = 2, HCl 0,1 N). Analyse : $C_{10}H_{19}O_5N_3$, 0,5 C_2H_5OH, calculé %, C 46,46; H 7,80; N 14,78; OC_2H_5 7,91; trouvé %, C 46,27; H 7,74; N 14,40; OC_2H_5 6,32. Ce dipeptide a été comparé avec le même composé obtenu en utilisant la carboxypeptidase A ([3]) : les deux préparations présentent la même analyse élémentaire, les mêmes valeurs de R_f pour divers solvants et pratiquement le même pouvoir rotatoire, ce qui apporte un argument de plus en faveur de la structure et de la configuration du peptide (V).

Le peptide (VI), obtenu pour la première fois, a un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D^{22}$ + 37 ± 2° (c = 2, HCl 0,1 N). Analyse : $C_{10}H_{19}O_5N_3$, calculé %, C 45,97; H 7,33; N 16,08; trouvé %, C 46,12; H 7,50; N 15,66.

La résistance relative des peptides (II) et surtout (IV) à l'hydrolyse enzymatique et la quantité limitée d'enzyme disponible, ne nous ont pas encore permis d'obtenir, à l'échelle préparative, les peptides non symétriques *meso*-DAP (D)-(α-L-Glu-D-Ala) (VII) et α-L-Glu-(D) *meso*-DAP (VIII). Cependant, nous avons réussi à isoler des petites quantités de ces peptides et à déterminer certaines caractéristiques chromatographiques et leur comportement vis-à-vis de la ninhydrine :

	(V).	(VI).	(VII).	(VIII).
Coloration à la ninhydrine après chromatographie sur papier Whatman n° 1 dans le mélange de Rhuland ([9])	Vert olive	Violette	Vert olive	Violette
Valeurs $R_{meso\text{-}DAP}$ dans le mélange de Rhuland ([9])	1,52	1,44	2,27	1,19
Rapport des densités optiques après réaction avec $\frac{\text{Ninhydrine pH 5 selon Moore et Stein ([10])}}{\text{Ninhydrine acide d'après Gilvarg ([11])}}$	0,76	2,4	0,78	2,32

(*) Séance du 28 janvier 1963.

([1]) 3e Communication sur la *Synthèse de peptides de l'acide α, α'-diaminopimélique* : 2e Communication, *voir* ([3]).

([2]) *meso*-DAP : abréviation pour l'acide *meso*-α-,α'-diaminopimélique. Pour la nomenclature des peptides non symétriques du *meso*-DAP, *voir* ([3]).

([3]) E. Bricas, C. Nicot et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 44, 1962, p. 1115.

([4]) E. L. Smith et D. H. Spackman, *J. Biol. Chem.*, 212, 1955, p. 271.

([5]) R. Hill et E. L. Smith, *J. Biol. Chem.*, 228, 1957, p. 577.

([6]) La synthèse des peptides (I) et (III) est décrite dans une Note antérieure ([7]), la synthèse du peptide (II), effectuée par M. P. Lefrancier, et celle du peptide (IV) seront décrites dans des publications ultérieures.

([7]) E. Bricas, C. Nicot et J. Van Heijenoort, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1685.

([8]) S. Moore, D. H. Spackman et W. H. Stein, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1185.
([9]) L. E. Rhuland, E. Work, R. F. Denman et D. S. Hoare, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4844.
([10]) S. Moore et W. H. Stein, *J. Biol. Chem.*, 176, 1948, p. 367; modifié : rapport méthylcellosolve/tampon 3 : 7; temps d'ébullition : 15 mn; dilution à 10 ml.
([11]) C. Gilvarg, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 1501.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Paris, 96, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Activité α-D-mannosidasique du sérum sanguin humain.* Note (*) de M. **Jean-Marcel-Julien Tronchet**, présentée par M. René Fabre.

Le sérum sanguin humain normal manifeste une légère activité α-D-mannosidasique de pH optimal 5,4-5,8. Des augmentations significatives de cette activité apparaissent chez des malades présentant certaines affections rénales.

Nous mettons en évidence une activité α-D-mannosidasique du sérum sanguin humain en utilisant l'hydrolyse par ce dernier d'un substrat synthétique des α-D-mannosidases : le paranitrophényl-α-D-mannoside. Nous avons synthétisé ce corps par la méthode classique d'Helferich pour la préparation des hétérosides de phénols ([1]) en suivant le mode opératoire de Westphal et Feier ([2]). L'enzyme hydrolyse le substrat en *p*-nitrophénol et mannose. Le *p*-nitrophénol libéré est dosé par spectrophotométrie en milieu alcalin à 430 mμ (longueur d'onde à laquelle l'absorption du *p*-nitrophényl-α-D-mannoside est négligeable).

Nous avons déterminé le pH optimal de l'enzyme dans les tampons phosphate 0,3 M, acétate 0,3 M, phtalate 0,1 et 0,05 M : il est de 5,4-5,8.

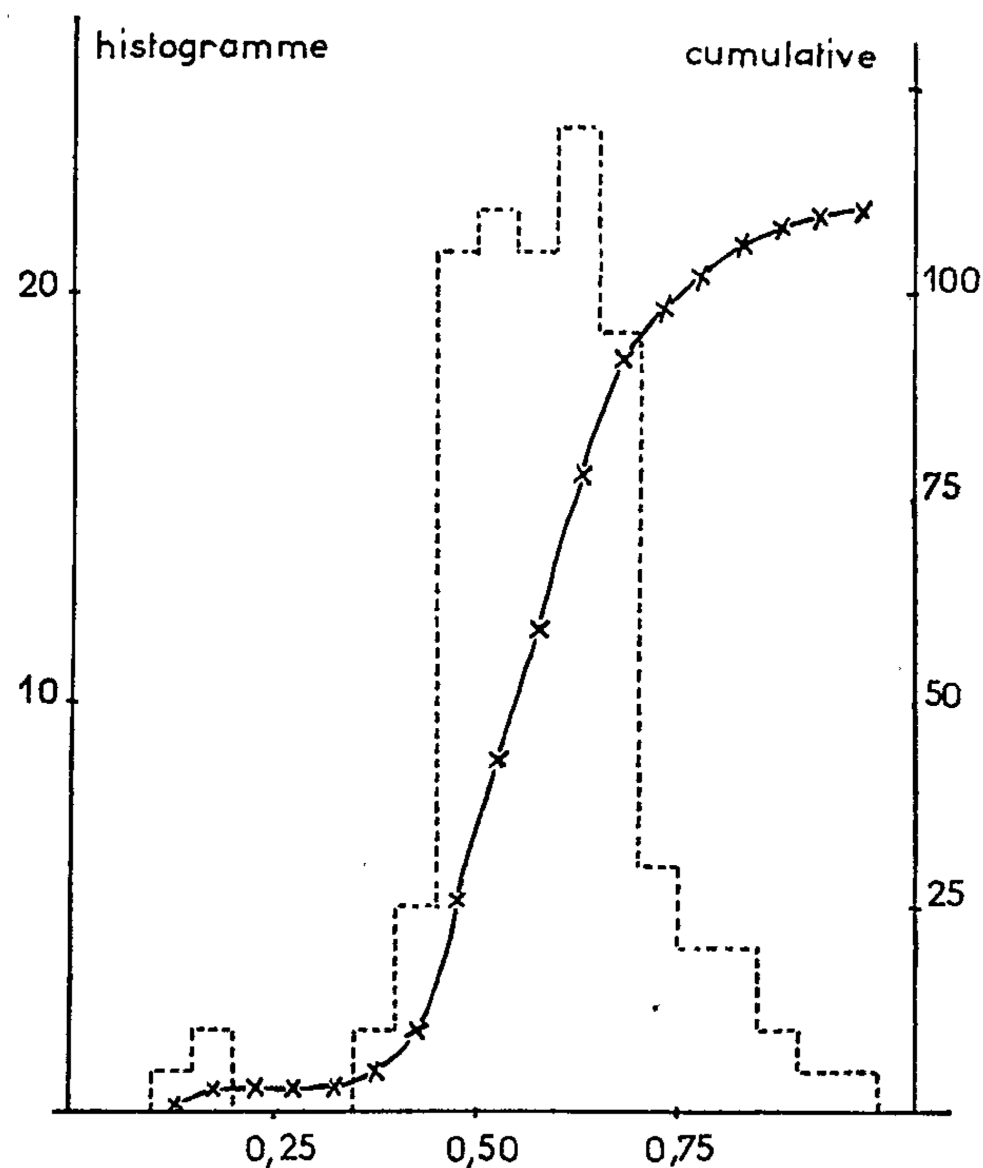
Nous avons mesuré l'activité α-D-mannosidasique de sérums sanguins normaux et pathologiques en vue de déterminer sa valeur normale moyenne et de mettre en évidence certaines variations pathologiques. Nous employons le protocole expérimental suivant : incubation, 24 h à 37°C de 0,5 ml de sérum, 3 ml de tampon phtalate 0,05 M, pH 5,4, et 0,5 ml d'une solution de *p*-nitrophényl-α-D-mannoside à 12 mM/l; la réaction est arrêtée par addition de 4 ml de tampon glycocolle-NaOH 0,4 M, pH 10,8 et le *p*-nitrophénol libéré est dosé au spectrophotomètre à 430 mμ. Dans ces conditions, la quantité de *p*-nitrophénol libérée est proportionnelle à la quantité d'enzyme mise en jeu tant que l'activité enzymatique est inférieure ou égale à 2,5 fois la valeur moyenne dans le sérum normal.

Nous exprimons l'activité α-D-mannosidasique en micromoles de *p*-nitrophénol libéré par minute et par litre de sérum dans les conditions préalablement définies.

Nous avons déterminé d'abord la valeur *normale* moyenne de l'activité α-D-mannosidasique dans le sérum sanguin humain en soumettant globalement à l'analyse statistique les valeurs obtenues chez 110 sujets sains des deux sexes. La distribution des fréquences en fonction des activités enzymatiques est gaussienne et monomodale. La figure représente l'histogramme et la courbe cumulative.

La valeur moyenne de l'activité α-D-mannosidasique dans le sérum normal est de 0,585 μM/mn/l, la variance 0,0189, l'écart-type 0,137 et l'erreur-type sur la moyenne 0,013. Dans le cadre d'une probabilité de 99 % le facteur t de Student est égal à 2,63 et la moyenne véritable peut être estimée à 0,585 ± 0,034 μM/mn/l.

Conchie, Findlay et Levvy ([3]) ayant montré que chez certains Mammifères (Rat et Souris) l'enzyme était répartie de façon très hétérogène entre les différents tissus et que le rein était un organe tout particulièrement riche, il était intéressant d'étudier l'incidence chez l'Homme de certaines affections rénales sur le taux sérique d'α-D-mannosidase. Nous avons



Distribution des activités α-D-mannosidasiques des sérums de 110 sujets sains : histogramme (en traits interrompus) et cumulative (trait continu et croix). En ordonnées : fréquence; en abscisses : activité α-D-mannosidasique en micromoles de *p*-nitrophénol libéré par minute et par litre de sérum.

effectué 70 dosages de cette activité enzymatique sur les sérums de 57 sujets présentant des atteintes rénales confirmées. Nous avons obtenu dans huit cas (14 %) des valeurs supérieures à la moyenne de plus de trois fois l'écart-type. Les valeurs les plus élevées (supérieures à la moyenne d'au moins quatre fois l'écart-type) se sont trouvées correspondre à un cas d'α_2-myélome (1,70 μM/mn/l), un cas de septicémie à *Welchia perfringens* (1,30 μM/mn/l) et trois cas de « reins de choc » (1,24, 1,41 et 1,56 μM/mn/l).

Il semble à la lumière de ces quelques premiers résultats que la valeur de l'activité α-D-mannosidasique du sérum puisse devenir une donnée intéressante en pathologie rénale.

(*) Séance du 5 décembre 1962.

([1]) B. Helferich et E. Schmitz-Hillebrecht, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1933, p. 378.

([2]) O. Westphal et R. Feier, *Chem. Ber.*, 1956, p. 582.

([3]) J. Conchie, J. Findlay et G. A. Levvy, *Biochem. J.*, Grande-Bretagne, 1959, p. 318.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Pharmacie de Paris* et *Laboratoire de Biologie clinique de l'Hôpital Laennec.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la recherche du méthylglucoside β chez quelques Dipsacacées et Rhamnacées.* Note (*) de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. René Souèges.

Le méthylglucoside β, $C_7H_{14}O_6$, a été découvert en 1894 par W. Alberda Van Ekenstein qui en fit la synthèse. E. Bourquelot et M. Bridel l'ont obtenu en 1912 à partir du glucose et de l'alcool méthylique, par action synthétisante de l'émulsine. N. Wattiez l'a isolé des feuilles de trois Dipsacacées : *Scabiosa Succisa* L. (1925), *Dipsacus arvensis* (*D. sylvestris* Mill.) (1926) [1] et *Cephalaria alpina* Schrad. (1929) [2].

Au cours de la recherche des cyclitols, j'ai rencontré cet hétéroside chez plusieurs espèces de Dipsacacées et chez une Rhamnacée. Le présent travail a pour but d'exposer quelques résultats sur sa répartition dans ces deux familles.

Dipsacacées. — La méthode d'extraction utilisée a déjà été décrite pour l'isolement des cyclitols [3]; la plupart des essais portent sur moins de 100 g de matériel sec. Cette méthode n'emploie pas de méthanol, ce qui écarte toute éventualité d'une synthèse biochimique du méthylglucoside β au cours de l'extraction. En outre, des essais à l'émulsine ont été effectués sur les extraits déféqués (méthode biochimique de Bourquelot). Les recherches ont porté notamment sur les feuilles des 13 espèces suivantes :

Morina longifolia Wall.; *Cephalaria alpina* Schrad.; *C. græca* Roem. et Schult.; *C. leucantha* Schrad.; *C. syriaca* Schrad.; *C. tatarica* Schrad.; *Dipsacus fullonum* L. (Cardère); *D. sylvestris* Mill. (Cabaret des Oiseaux); *Knautia arvensis* Coult.; *K. sylvatica* Dub.; *Scabiosa caucasica* Bieb.; *S. pyrenaica* All.; *S. Succisa* L. (*Succisa pratensis* Moench, Scabieuse).

Le méthylglucoside β a été isolé à l'état cristallisé de neuf espèces : les cinq *Cephalaria*, le *Dipsacus fullonum*, les deux *Knautia* et le *Scabiosa caucasica*. Il a également été obtenu à partir des tiges et inflorescences de *Knautia arvensis* et des tiges de *Scabiosa Succisa*. Les rendements sont très variables : maximum pour les pétioles de *Cephalaria tatarica* (fin juin) qui ont fourni 1,1 de beaux cristaux pour 100 g sec.

Le méthylglucoside β a été identifié par sa forme cristalline en prismes quadratiques, son point de fusion 102-104°, son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D - 32°$ (eau), sa composition centésimale conforme à la formule $C_7H_{14}O_6$, son hydrolyse par l'émulsine (indice de réduction, 574). En outre, on a vérifié la concordance des spectres d'absorption dans l'infrarouge avec celui d'un échantillon de référence [4]. Il faut remarquer que le méthylglucoside β présente quelques analogies avec les polyalcools; isomère des éthers monométhyliques des inositols, il est comme eux sublimable sans

décomposition (propriété rare chez les hétérosides), mais il se distingue aisément des itols par sa coloration avec l'orcinol chlorhydrique.

Wattiez avait indiqué la présence possible de méthylglucoside β et de scabioside dans le *Scabiosa caucasica*, d'après l'indice de réduction qu'il avait obtenu (471) ([2]) : sa supposition est donc exacte en ce qui concerne le premier de ces hétérosides. Les résultats négatifs de mes extractions sur les feuilles de *Dipsacus sylvestris* et *Scabiosa Succisa* ne mettent pas en doute la présence de méthylglucoside β dans ces deux espèces, des teneurs trop faibles pouvant passer inaperçues. L'extrait abondant fourni par le *Scabiosa Succisa* avait un indice de 194 et devait renfermer surtout du scabioside (indice théorique, 195-200); les tiges moins riches en extrait ont laissé cristalliser le méthylglucoside β. Les indices obtenus avec les extraits de feuilles de *Morina longifolia* (217 et 265) et *Scabiosa pyrenaica* (178 et 240) sont éloignés de celui du méthylglucoside β et peuvent indiquer la présence à peu près exclusive de scabioside. Wattiez avait fait la même remarque chez le *Scabiosa Columbaria* (indice, 207).

Enfin, Wattiez avait signalé l'absence d'hétéroside hydrolysable par l'émulsine dans le *Knautia arvensis* ([2]). A vrai dire, l'action de l'émulsine y est plus faible que dans les autres espèces, mais le méthylglucoside β a été isolé de tous les organes examinés (feuilles, fin mai : Rdt 0,07 %); il faut noter que des feuilles traitées longtemps après la récolte n'en contenaient plus. En juillet, les feuilles de *Cephalaria leucantha* semblaient dépourvues de méthylglucoside β, en novembre elles l'ont fourni sans difficulté. Les dates des récoltes et les conditions expérimentales expliquent ainsi les divergences de résultats.

Pour délimiter la répartition du méthylglucoside β, il importait de le rechercher dans des familles voisines des Dipsacacées. La même méthode d'extraction a été appliquée aux feuilles des neuf espèces suivantes :

Caprifoliacées : *Sambucus nigra* L.; *Viburnum fragrans* Bunge; *Symphoricarpos racemosus* Michx.; *Abelia chinensis* R. Br.; *Leycesteria formosa* Wall.; *Lonicera Xylosteum* L.

Adoxacées : *Adoxa Moschatellina* L.

Valérianacées : *Valeriana officinalis* L.; *Centranthus ruber* DC.

Le méthylglucoside β n'a été obtenu à partir d'aucune de ces plantes. Toutes renferment cependant des hétérosides hydrolysables par l'émulsine. Les Dipsacacées se rapprochent un peu des Composées par le port de leur inflorescence et l'existence d'inuline chez certaines espèces; le méthylglucoside β n'a pas été rencontré non plus chez les Composées (35 espèces examinées). Ainsi, cet hétéroside semble localisé uniquement dans la famille des Dipsacacées à laquelle il confère une certaine homogénéité biochimique.

Au cours de ces recherches, le saccharose a été obtenu à l'état cristallisé à partir des feuilles de toutes les Dipsacacées examinées. Le *myo*-inositol a été isolé des feuilles et inflorescences de *Knautia arvensis* et des feuilles

de *Scabiosa pyrenaica* (identification F 225°, sans dépression après mélange avec une substance de référence); le L-inositol, fréquent chez les Composées, n'a été trouvé dans aucune Dipsacacée. L'*Adoxa Moschatellina* a été remarqué par la présence d'un hétéroside à aglycone oxydable colorant en bleu la liqueur d'hydrolyse : il serait voisin de l'aspéruloside.

Recherchée dans quelques espèces de Dipsacacées, la β-glucosidase y est souvent peu active, hydrolysant très lentement le salicoside et l'amygdonitrileglucoside.

RHAMNACÉES. — Le méthylglucoside β a été isolé des feuilles de *Ceanothus azureus* Hort., arbrisseau ornemental à fleurs bleues (Rdt, en octobre, 0,14 à 0,36 % suivant les années). Les résultats ont été négatifs avec le *Ceanothus Delilianus* Spach (Gloire de Versailles) (quelques cristaux impossibles à identifier) et avec les écorces de rameaux de ces deux espèces.

Les feuilles de cinq autres Rhamnacées ont également été examinées sans résultat : *Paliurus spina-Christi* Mill., *Zizyphus Jujuba* Mill., *Rhamnus Alaternus* L., *R. Frangula* L., *Hovenia dulcis* Thunb. La répartition du méthylglucoside β semble donc très limitée dans cette famille; celle-ci est d'ailleurs fort éloignée des Dipsacacées dans la classification systématique.

En résumé, le méthylglucoside β a été isolé de 10 espèces de Dipsacacées sur 13 examinées (genres *Cephalaria*, *Dipsacus*, *Knautia* et *Scabiosa*) et d'une Rhamnacée (*Ceanothus azureus*). Le *myo*-inositol a été isolé du *Knautia arvensis* et du *Scabiosa pyrenaica*.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) N. WATTIEZ, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 7, 1925, p. 917; 8, 1926, p. 501.

(2) N. WATTIEZ, *J. Pharm. Belg.*, 11, 1929, p. 597 et 613.

(3) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 360.

(4) Les spectres d'absorption ont été effectués par M. Henri Hespel et Mme Claude Houelle (Laboratoire d'infrarouge, Faculté de Pharmacie).

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum d'Histoire naturelle, Paris.*)

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la formation d'inclusions cristallines ou pseudo-cristallines dans les éléments réticulaires des ganglions lymphatiques de Souris.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Tranzer, Jules Kempf, Aimé Porte** et **Louis Fruhling** †, présentée par M. Robert Courrier.

Des formations pseudocristallines de nature protéique ont été observées dans des ganglions lymphatiques de souris soumises à des injections uniques ou multiples de ferritine de cheval. De telles formations ont été également retrouvées chez des animaux non injectés.

La ferritine de cheval préparée selon la méthode de Granick [1] est injectée par voie intraveineuse à des souris R 3 A. Les animaux sont soumis à une injection unique (8 mg) ou à des injections multiples (trois fois 4 mg). Ils sont sacrifiés dans des délais variant entre 1 h et 28 jours après la dernière injection. Les prélèvements ganglionnaires sont fixés au mélange de Palade, inclus au méthacrylate et étudiés au microscope électronique « Philips E. M. 100 ». Des coupes semi-fines du même matériel sont colorées selon différentes techniques. Des prélèvements ganglionnaires ont été comparativement examinés chez des souris non injectées.

Résultats. — Dans les cellules réticulaires, on observe des corps allongés en baguettes ou en plaques de taille très variable. Ces corps sont uniques ou assemblés en faisceaux (*fig.* 1) à l'intérieur d'organites du type phagosome.

Les cristaux, dans les ganglions de souris injectées avec la ferritine, naissent en pleine substance d'un phagosome chargé de ferritine (*fig.* 3). Ces phagosomes peuvent présenter une structure plus complexe : on observe, à côté de la ferritine, des figures membraneuses analogues aux figures myéliniques, des lipopigments, etc. Parfois, le phagosome est réduit à un cristal qui occupe pratiquement tout l'espace offert. Des molécules de ferritine, dispersées ou en amas, séparent l'inclusion cristalline de la membrane du phagosome qui le revêt étroitement (*fig.* 5). Parfois, ces cristaux semblent se former par association de lamelles plus fines, de même densité (*fig.* 4).

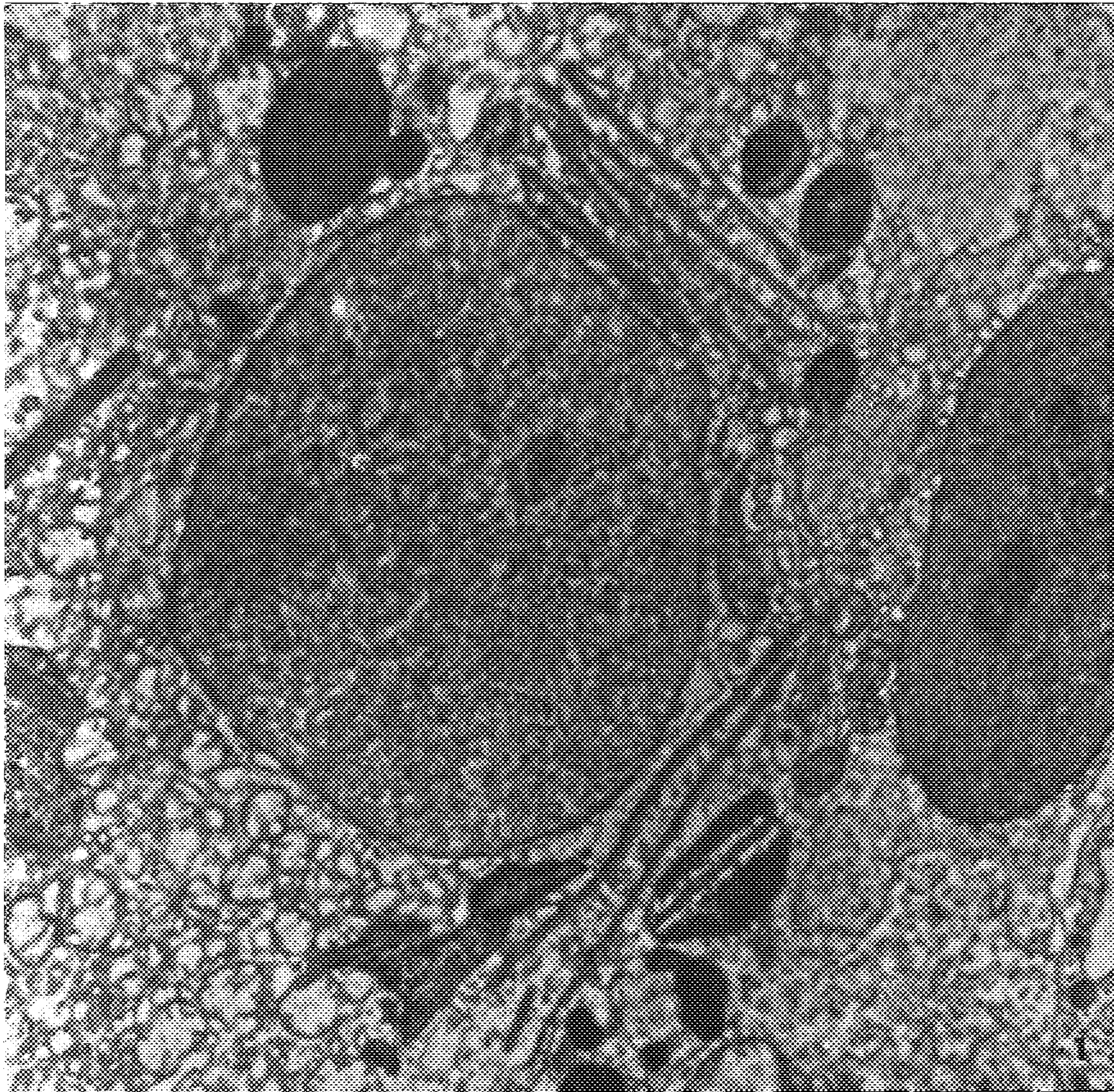
Chez les souris témoins non injectées avec de la ferritine, les cristaux voisinent avec des granules osmiophiles lipidiques noyés dans une substance

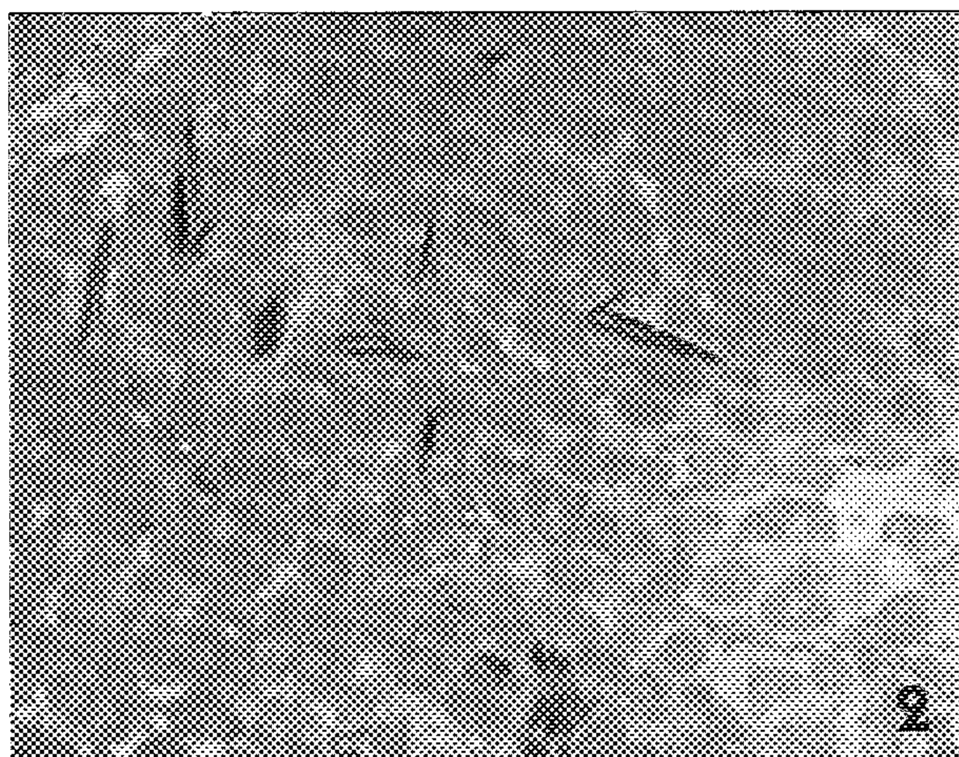
Explication des figures.

Fig. 1. — Cellule réticulaire de ganglion lymphatique de souris après injections répétées de ferritine. Inclusions « pseudocristallines » dans le cytoplasme. (G × 14 000.)

Fig. 2. — Aspect au microscope optique de ces inclusions pseudocristallines de nature protéique. Coupe semi-fine. Coloration au tétrazonium couplé. (G × 700.)

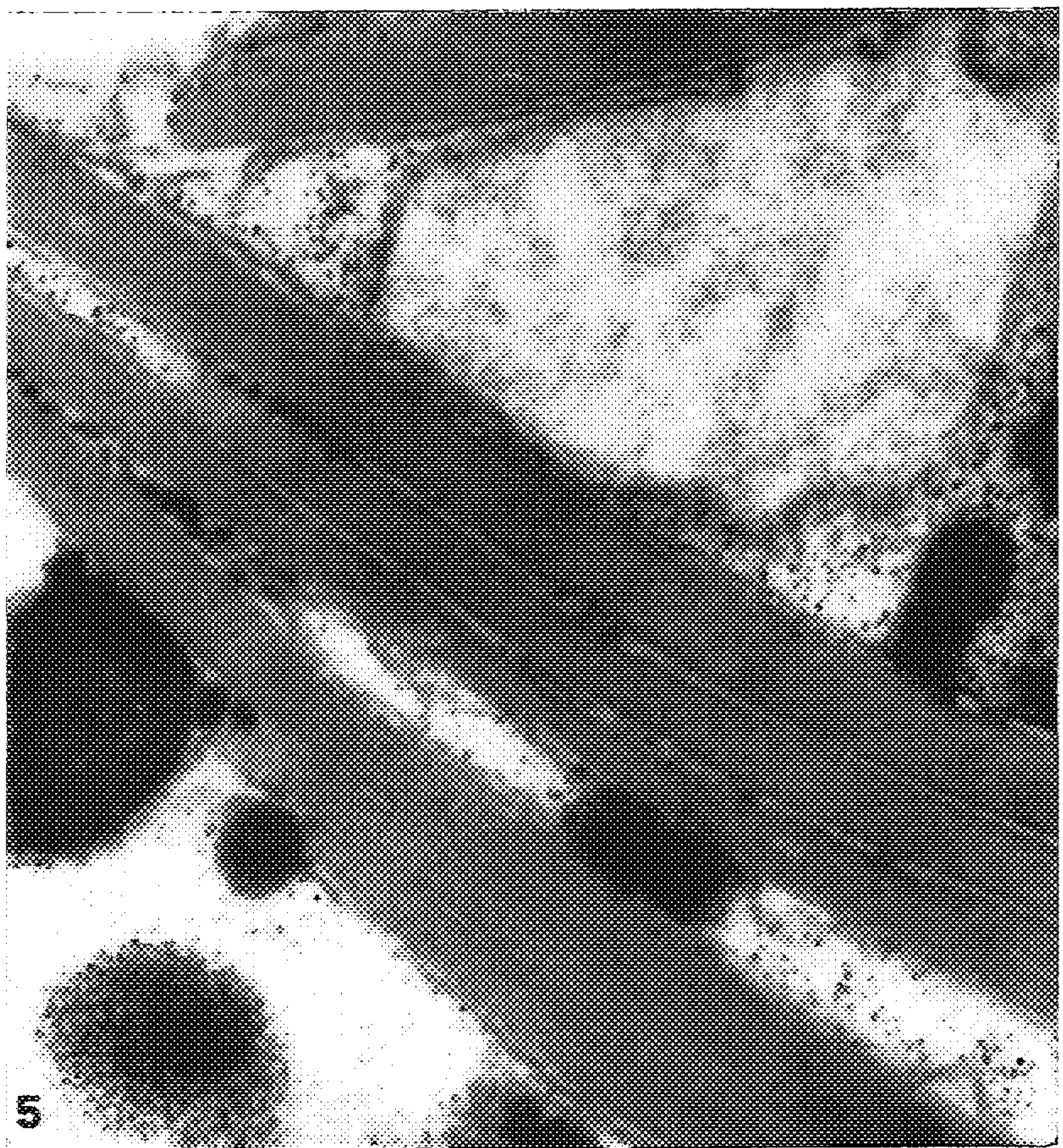
Fig. 3. — Même matériel que celui de la figure 1. Détail d'un phagosome. Pseudo-cristaux en voie d'édification en plein amas de ferritine. (G × 75 000.)


1


2


3


4


5

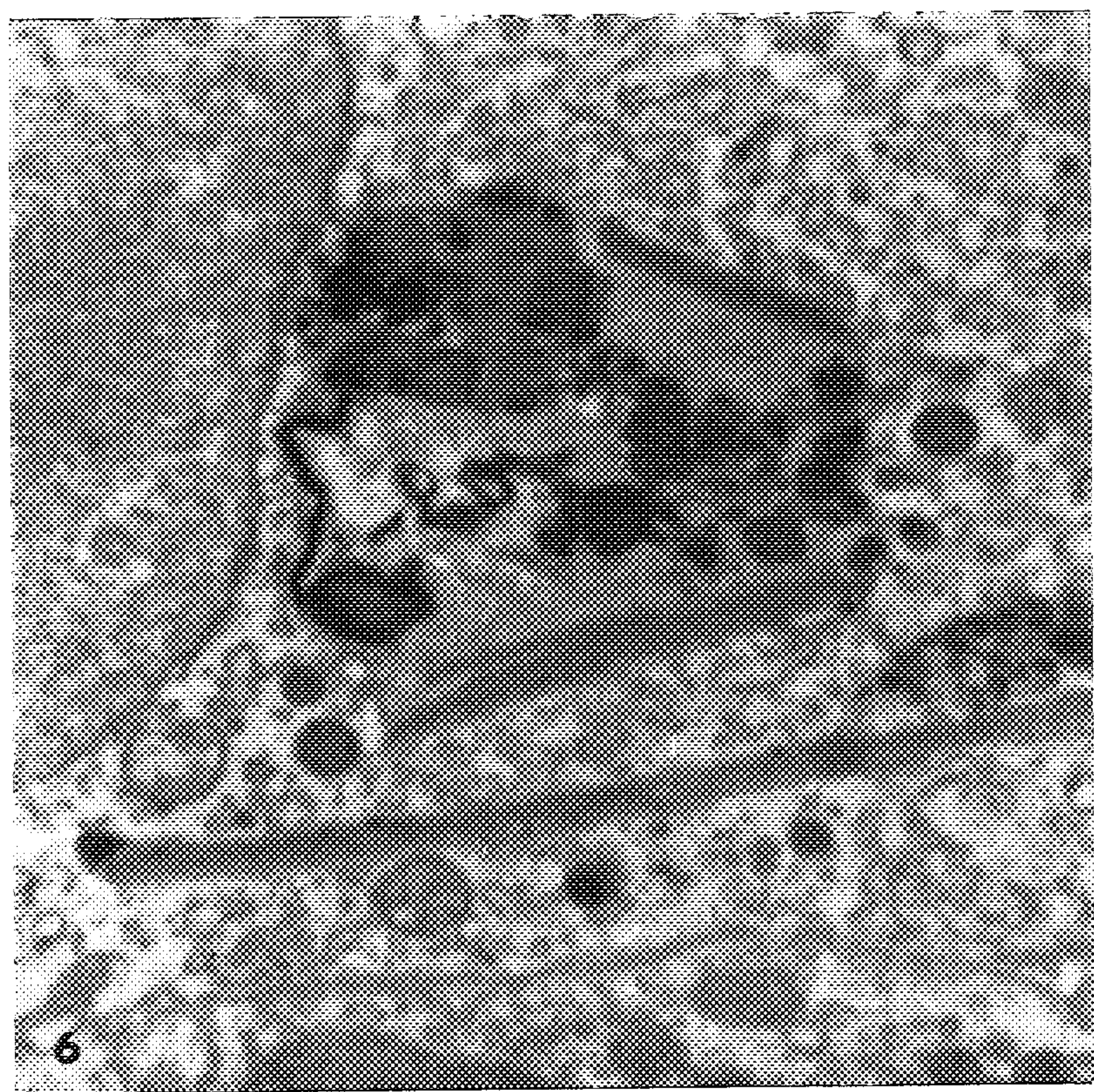

6

Fig. 4. — Même matériel. Divers aspects des inclusions pseudo-cristallines qui semblent parfois s'édifier par appositions successives de membranes. (G × 54 000.)

Fig. 5. — Même matériel, après injection unique de ferritine (prélèvement 28 jours après l'injection). Détail des inclusions pseudo-cristallines. Il persiste quelquefois de la ferritine entre le cristal et la membrane du phagosome; ailleurs, cette dernière revêt étroitement le cristal. (G × 110 000.)

Fig. 6. — Inclusions pseudo-cristallines dans une cellule réticulaire de ganglion lymphatique de souris *témoin, non injectée à la ferritine*. Du matériel de nature vraisemblablement lipidique voisine avec ces inclusions. Absence de ferritine. (G × 18 000.)

amorphe granulo-fibrillaire (*fig.* 6). Des particules de ferritine y sont rarement observées.

Le pouvoir de résolution de notre appareil, ne permet pas de mettre en évidence une structure en réseau.

Sur les contrôles optiques (coupes semi-fines), ces cristaux sont visibles (*fig.* 2). Ils se colorent franchement au tétrazonium couplé, réaction démontrant leur nature protéique, et prennent légèrement l'éosine. Ils sont PAS et Feulgen-négatifs, ne se colorent pas avec les colorants basiques et avec les colorants des graisses. Ils ne sont pas biréfringents.

Discussion. — Ces inclusions pseudo-cristallines ne sont pas spécifiques d'une résorption de ferritine. Breton-Gorius les a observées dans la moelle osseuse de souris après injection de carbone ([2]). Nous les avons retrouvées chez les souris témoins, non injectées. Dans les ganglions lymphatiques des souris injectées avec de la ferritine, elles sont nettement plus fréquentes; ces corps se forment alors dans les phagosomes à partir de la ferritine résorbée. Chez les animaux témoins, ils se forment à partir d'un matériel autologue repris par les cellules réticulaires. Ce processus n'est nullement spécifique et traduit un aspect du catabolisme des divers constituants repris par les cellules réticulaires et soumis à l'action lytique des phagosomes.

(*) Séance du 17 décembre 1962.

([1]) S. GRANICK, *Chem. Rev.*, 38, 1946, p. 337-403.
([2]) BRETON-GORIUS, Communication personnelle.

(*Institut d'Anatomie pathologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Méthode immunologique de dosage du facteur intrinsèque dans des extraits de muqueuse gastrique du Porc.* Note (*) de MM. **René Wolff** et **Pierre Nabet**, présentée par M. Léon Binet.

Le facteur intrinsèque (F. I.), d'origine porcine, joue le rôle d'un antigène chez le Lapin. L'immunsérum obtenu empêche la fixation de la vitamine B_{12} ^{60}Co sur un intestin de cobaye, en présence de ce F. I. La réaction d'immunité combinée au test à l'intestin de cobaye, peut être utilisée pour le dosage du facteur intrinsèque dans la muqueuse gastrique de porc, comparativement à un produit étalon.

Nous avons, dans un travail précédent [1], décrit une méthode de dosage biologique du facteur intrinsèque dans le suc gastrique humain. Elle repose sur la fixation de la vitamine B_{12} ^{60}Co par un segment intestinal isolé d'iléon de cobaye en présence de facteur intrinsèque. Il existe, dans ce cas, entre certaines limites de concentration, une relation linéaire, entre la concentration en suc gastrique et la fixation de vitamine B_{12} radioactive. Mais une telle relation n'apparaît que si l'on opère sur une moyenne de dix dosages individuels pour chaque concentration.

A cet écueil s'en ajoute un autre, si l'on veut utiliser cette méthode

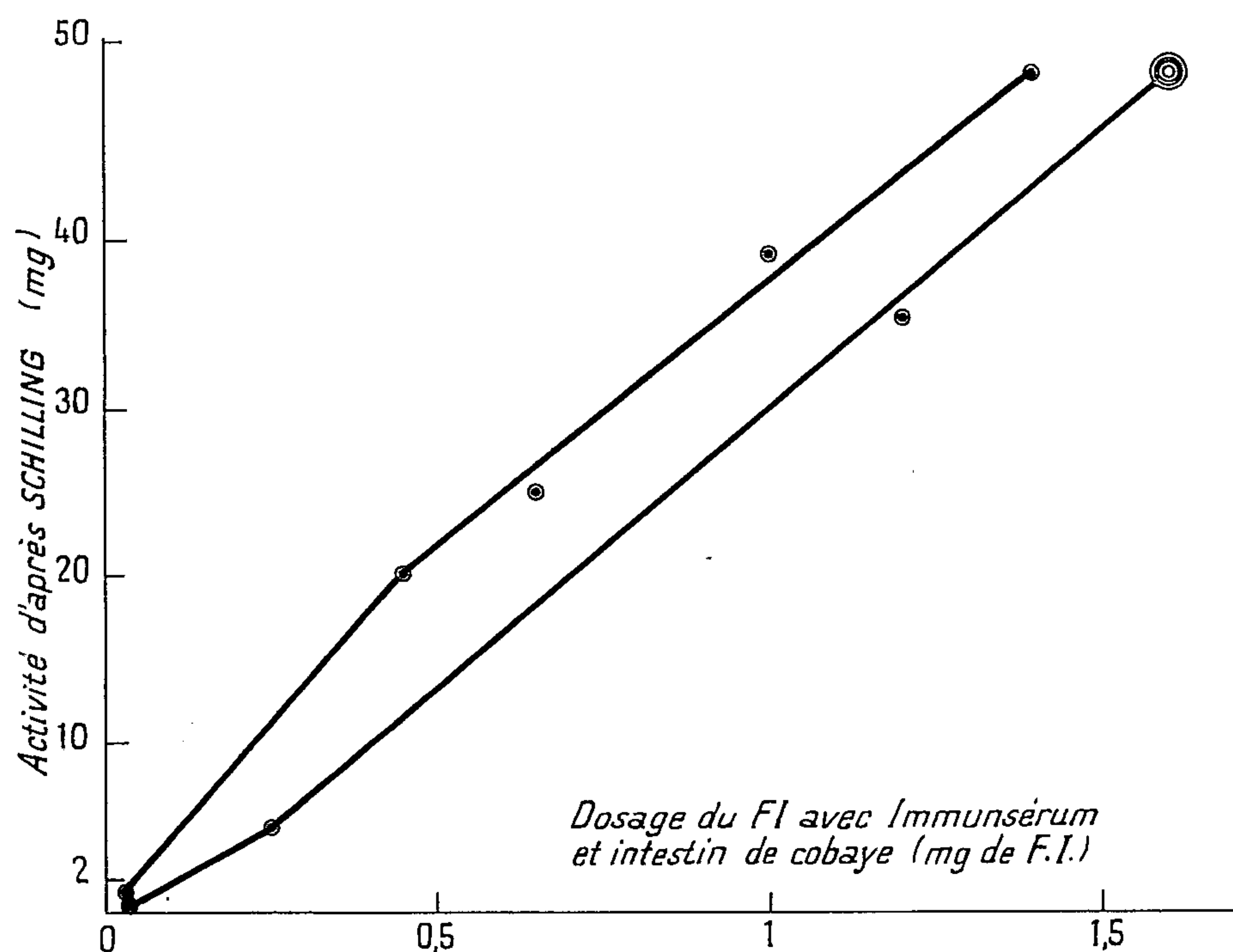


Fig. 1. — Corrélation entre activités en F. I. de divers échantillons mesurés par la méthode de Schilling et par la méthode à l'intestin de cobaye (étude de 11 produits).

pour le dosage du F. I. dans la muqueuse gastrique de porc. Dans ce cas, la relation linéaire mentionnée plus haut n'existe plus. Ces résultats nous ont amenés à étudier une méthode libérée des servitudes de la statistique et reposant sur un principe différent. La production d'un antisérum chez le Lapin découlant des propriétés antigéniques du F. I. et la découverte du critère de cette réaction immunologique, l'inhibition de la fixation de vitamine B_{12} dans le test à l'intestin de cobaye, constituent les bases de cette méthode. Celle-ci consiste en somme à déterminer la dilution limite du F. I. qui est neutralisée par une dose constante d'immunsérum et qui aboutit à la suppression brutale de la fixation intestinale de la vitamine B_{12} ^{60}Co contenue dans le milieu. S'agissant d'un produit radioactif émetteur de rayons γ, cette fixation est aisément mesurée au compteur à scintillation. Elle constitue une méthode de zéro et l'expérience a montré qu'un seul essai pour chaque dilution suffit pour un dosage correct.

L'immunisation du Lapin a été réalisée au moyen d'un procédé décrit dans un autre Recueil [2]. Elle est obtenue après un mois.

Le tableau suivant indique le résultat d'un test à l'intestin de cobaye en présence de dilutions variables de F. I. plus ou moins complètement neutralisé par une dose constante d'immunsérum.

Entre les doses de 0,9 à 0,3 mg de F. I., la fixation est importante, mais variable. Elle s'annule, dès que le taux du produit s'abaisse à 0,2 mg. On en conclut, que la dose de 0,5 ml d'immunsérum neutralise le F. I. contenu dans une dose d'un produit (W. E. S. 669) [3] située entre 0,3 et 0,2 mg.

TABLEAU I.

Doses de F. I. (dissoute dans 1 ml) *incubées pendant* 18 h *à* 4° C *avec* 0,5 ml *d'immunsérum. Action de ce mélange sur la fixation intestinale de* B_{12} ^{60}Co.

Dose de F. I. (W. E. S. 669) [3] (mg/ml).	Fixation intestinale de B_{12} ^{60}Co (c. p. m./100 mg). Exp. n° 1.	Exp. n° 2.
0,9	88	58
0,8	157	89
0,7	148	43
0,6	110	45
0,5	161	36
0,4	74	48
0,3	65	42
0,2	0	0
0,1	0	0

La mesure de l'activité en F. I. d'un extrait se présente finalement comme suit :

1° *Essai d'orientation.* — On étudie l'activité de 10, 1, 1/10e et 1/100e de milligramme de produit à éprouver, préalablement incubé avec 0,5 ml d'immunsérum, chaque fois avec un seul segment intestinal.

2° *Essai définitif.* — On opère dans les mêmes conditions au moyen d'une série de dilutions couvrant la zone déterminée dans l'essai préliminaire, soit environ huit dilutions différentes. D'autre part, on a opéré de même pour un produit étalon; il sera aisé d'établir les taux limites des deux produits inhibés par le même immunsérum, les activités en F. I. correspondantes étant en relation inverse avec les taux.

Afin de nous rendre compte de la valeur de cette méthode, nous avons comparé l'activité de 13 échantillons dont l'activité, suivant la méthode de Schilling ([3]), nous avait été communiquée. Les résultats figurent sur le graphique ci-avant.

Il existe, globalement, une corrélation linéaire entre les deux méthodes. Leur imperfection doit être attribuée au seul caractère semi-quantitatif de la méthode de Schilling, la méthode à l'immunsérum s'étant révélée entre nos mains comme strictement quantitative.

Conclusions :

1° La production d'un immunsérum chez le Lapin comme conséquence du caractère antigénique du facteur intrinsèque présent dans la muqueuse gastrique de porc, combinée au dosage du F. I. au moyen de l'intestin isolé du cobaye, ont été mis à profit par la mise au point d'une méthode de dosage biologique du F. I. dans cet extrait.

2° Cette méthode repose sur le caractère quantitatif de la réaction antigène-anticorps, le critère de la combinaison étant la brusque chute de la fixation intestinale de B_{12} ^{60}Co pour une certaine proportion d'antigène. On détermine ainsi la concentration critique de ce dernier qui est caractéristique de l'activité en F. I.

3° Cette mesure effectuée sur divers échantillons préalablement titrés par la méthode de Schilling, fait apparaître une corrélation linéaire avec certains écarts dus au caractère semi-quantitatif de la méthode de Schilling.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

([1]) R. WOLFF et P. NABET, *Nouv. Rev. Franç. Hématol.*, 2, 1962, p. 172.

([2]) P. NABET et R. WOLFF, *Bull. Sc. Chim. Biol.*, 1963 (sous presse).

([3]) Produits mis à notre disposition par MM. Ellenbogen (Lederlé), Wijmenga (Organon) et Eli Lily and Co.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Nancy.*)

L. B.

ERRATUM.

(*Comptes rendus* du 17 décembre 1962.)

Note présentée le 5 décembre 1962, de M. *Joseph-Maurice Bourot*, Mme *Madeleine Coutanceau* et M. *Jean-Jacques Moreau*, Sur l'étude théorique et expérimentale des phénomènes d'orientation présentés par une suspension lamellaire dans un écoulement de Stokes :

Page 3357, *au lieu de*

$$I = -\int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{V^2}\left(\frac{3\,DU}{8V(r^2+z^2)^{\frac{3}{2}}\sin\alpha}\,\frac{d\alpha}{r}\right),$$

lire

$$I = -\int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{V^2}\left(\frac{3\,DU\,dr}{8V(r^2+z^2)^{\frac{3}{2}}\sin\alpha}+\frac{d\alpha}{r}\right).$$

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JANVIER 1963.

Université de Paris. Palais de la Découverte. Série A 279 : *Les cartes de la végétation à petite échelle*, par HENRI GAUSSEN; A 280 : *Les activités du laboratoire souterrain du Centre National de la Recherche Scientifique*, par ALBERT VANDEL; A 281 : *La physicochimie macromoléculaire*, par CHARLES SADRON; série D 80 : *L'histoire de la biologie marine en France et la création des laboratoires maritimes*, par GEORGES PETIT; D 81 : « *Rationes mathematice* » *: un aspect du rapport des mathématiques et de la philosophie au Moyen Age*, par JOHN E. MURDOCH; D 82 : *Les astronomes français : le passage de Vénus et la diffusion de la science au* XVIIIe *siècle*, par HARRY WOOLF; D 83 : *L'introduction de l'expérience quantitative dans les sciences biologiques*, par MIRKO DRAZEN GRMEK; D 84 : *L'art préhistorique et ses essais d'interprétation*, par FRANCK BOURDIER; Paris, 1961; 8 fasc. 18 cm.

Real Academia de ciencias exactas, fisicas y naturales. *En la era antibiotica.* Discurso leido en el acto de su recepcion por el D. FLORENCIO BUSTINZA LACHIONDO y contestación del D. OBDULIO FERNANDEZ RODRIGUEZ el dia 12 de diciembre de 1962. Madrid, 1962; 1 fasc. 24 cm.

Distribution in depth of marine algae in the Caribbean and adjacent seas, by WILLIAM RANDOLPH TAYLOR. Reprinted from *Recent advances in Botany*, 1961. Toronto, University Press; 1 fasc. 25 cm.

Notes on three Bermudian marine algae, by WILLIAM RANDOLPH TAYLOR. Ann. Arbor, University of Michigan, s. d.; 1 fasc. 24,5 cm.

Cladophoropsis philippinensis, *a new species from the western Pacific Ocean*, by WILLIAM RANDOLPH TAYLOR. Sonderdruck aus *Botanica marina*; vol. III, fasc. 2, 1961; 1 fasc. 24 cm.

United states national Museum. Contributions from the United states national Herbarium, vol. 36, part. 2. *Marine algae from the tropical Atlantic Ocean : V. Algae from the Lesser Antilles*, by WILLIAM RANDOLPH TAYLOR. Washington, Smithsonian Institution, 1962; 1 fasc. 23,5 cm.

Observations on pseudobryopsis and trichosolen (Chlorophyceæ, Bryopsidaceæ) *in America*, by WILLIAM RANDOLPH TAYLOR. Reprinted from *Brittonia*, vol 14, n° 1, 1962; 1 fasc. 25,5 cm.

A note on Bryopsis *in the West Indies*, by WILLIAM RANDOLPH TAYLOR. Reprinted from *Phycologia*, 2, 1962; 1 fasc. 24 cm.

Two undescribed species of Halimeda, by WILLIAM RANDOLPH TAYLOR. Reprinted from *Bulletin of the torrey botanical Club*, vol. 89, n° 3, 1962; 1 fasc. 24,5 cm.

Republica de Cuba. Ministerio de salud publica. *Informe preliminar de la campãna de vacunacion antipoliomielitica por via oral.* La Habana, 1962; 1 fasc. 25,5 cm.

Geological survey of Canada. *Catalogue of types and figured specimens of fossil plants in the Geological survey of Canada collections*, by W. A. Bell. Ottawa, Department of mines and technical surveys Canada, 1962; 1 vol. 25,5 cm.

National Museum of Canada. *The human Skeleton. A manual for Archaeologists*, by J. E. Anderson. Ottawa, Department of Northern affairs and national resources, 1962; 1 vol. 23 cm.

Ciba foundation symposium *Bilharziasis*. Held in commemoration of Theodor Maximilian Bilharz. Edited by G. E. W. Wolstenholme and Maeve O'Connor. London, J. and A. Churchill Ltd., 1962; 1 vol. 21 cm.

Active and Passive earth pressure coefficient tables, by Alfreds R. Jumikis. New Brunswick, N. J., College of engineering, Bureau of engineering Research, 1962; 1 vol. 28 cm.

Annuaire pour l'an 1963, publié par le Bureau des longitudes. Paris, Gauthier-Villars; 1 vol. 19 cm.

Nota sobre as Turneraceæ *de Angola*, por Abilio Fernandes e Rosette Fernandes, in *Memorias* da Junta de investigaçoes do Ultramar, 2e série, no 28, 1961, Lisboa; 1 fasc. 25 cm.

Les voyages de Manoel Galvão da Sylva au Mozambique, par Abilio Fernandes e Rosette Fernandes. Extrait des *Comptes rendus de la IVe réunion plénière de l'A.E.T.F.A.T.*, Lisbonne et Coïmbre, 16-23 septembre 1960. Lisbonne, 1961; 1 fasc. 25 cm.

Separata de *Garcia de Orta*, vol. 9, no 2 : *Nota sobre as* Cucurbitaceæ *de Angola*, por Rosette Fernandes e Abilio Fernandes. *Nota preliminar sobre as* Cucurbitaceæ *de Moçambique*, por Rosette Fernandes. Lisboa, 1961; 2 fasc. 29 cm.

Anuário da Sociedade broteriana, ano XXVII, 1961 : Jurinea *Cass., genero novo para a flora de Portugal*, por Rosette Fernandes. Coïmbra, 1961; 1 fasc. 23,5 cm.

Boletim da Sociedad broteriana, vol. XXXVI, 2e serie, 1961 : *Turneraceæ africanæ novæ vel minus cognitæ*, I, por Abilio Fernandes e Rosette Fernandes; 1962 : *Cucurbitaceæ africanæ novæ vel minus cognitæ*, II, por Rosette Fernandes e Abilio Fernandes; 1962 : *Notas sobre algumas espécies do genero* Campanula *L.*, por Rosette Fernandes; 3 fasc. 24 cm.

O que è Osbeckia tubulosa *S. M.* ?, por Abilio Fernandes e Rosette Fernandes. Sep. de *Estudos cientificos oferecidos en homenagem ao Prof. J. Carrington Da Costa*. Lisboa, 1962; 1 fasc. 25 cm.

Nouveau traité de Chimie minérale, sous la direction de Paul Pascal. Tome IX : *Titane, Zirconium, Hafnium, Thorium*, par Ph. Albert, A. Chrétien, J. Flahaut, W. Freundlich, J.-P. Langeron et P. Lehr. Paris, Masson, 1963; 1 vol. 26 cm.

XXIe semaine de Synthèse. *Les rapports de l'histophysiologie et de la mécanique du développement avec les recherches médicales en cours sur la tumorogenèse*, par Christian Champy. *Christian Champy*, 1885-1962. *Sa vie en peu de mots, racontée par son épouse*, Simone Champy-Hatem. Extrait de *Sciences et techniques*; 1 tirage à part 23,5 cm.

Flore du Gabon, sous la direction d'André Aubréville, no 5 : *Famille des Graminées*, par Jean Kœchlin. Paris, Muséum national d'histoire naturelle, 1962; 1 vol. 25 cm.

Edouard Branly et la T. S. F., par Gabriel Pelletier et Jean Quinet. Paris, Éditions Seghers, 1962; 1 vol. 16 cm.

Academia republicii populare romîne. Institutul de Matematica. Seminar M. Neculcea. *Teoria multimilor*, de C. CONSTANTINESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 vol. 20,5 cm.

Id. *Opere alese*. vol. V : *Relatiile dintre sistemul endocrin si constitutie bătrînete, cancer*, de C. I. PARHON. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

Colectia *Teoria probabilitatilor*. IV : *Matematici aplicate in statistică*, de GH. MIHOC si V. URSEANU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

Vidextracia obstetricălă, de C. C. DRAGOTESCU si I. ROMAN. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 vol. 21,5 cm.

Circulatia extracorporeală si hipotermia profundă, de VOINEA MARINESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

Din istoria medicinii romînesti si Universale, de V. L. BOLOGA. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 vol. 24 cm.

Studiu mineralogic si geochimic al complexului filonian din muntii tiblesului, de VICTORIA STIOPAL. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 fasc. 24 cm.

Missions dans le Pacifique, par GILBERT RANSON. Paris, Éditions Paul Lechevalier, 1962; 1 vol. 23 cm (présenté par M. Pierre-Paul Grassé).

Biologie de l'Amérique australe. Vol. I : *Études sur la faune du sol*, publiée sous la direction de CLAUDE DELAMARE-DEBOUTTEVILLE et ÉDUARDO RAPOPORT. Paris, Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique, 1962; 1 vol. 27,5 cm (présenté par M. Louis Fage).

Académie des Sciences de l'Estonie. Institut de Médecine expérimentale et clinique. *Matériaux pour l'estimation du point de vue de l'hygiène des eaux usées de l'industrie du schiste*, par INGEBORG ARTUROVNA VEDRE. Tallinn, 1962; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Amélioration de la fertilité des sols de la zone de terres arides, par N. S. AVDONINA, F. I. LEVINA, A. P. JAKOVLENA. Université de Moscou, 1962; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Oxydation du cyclohexane, par IL'JA VASIL'EVITCH BEREZIN, EVGENII TIMATEEVITCH LENISOV, NIKOLAÏ MARKOVITCH EMANUEL. Université de Moscou, 1962; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

International Geophysical year 1957-1959. Moscow Lomonosov State University. Soviet antarctic expedition. *Physic-geographical description of the coast line of eastern antarctic*, by KONSTANTIN K. MARKOV, VLADIMIR I. BARDIN, ALEKSANDR I. ORLOV. Edited by D. A. BORSHCHENSKY. Moscow University, 1962; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Université d'État Lomonosov de Moscou. IV. *Couches carbonifères et permiennes de la partie occidentale du Kazakstan central*, par NINA VASIL'EVNA LITVINOVITCH. Université de Moscou, 1962; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 FÉVRIER 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

NOTICES HISTORIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

M. **ANDRÉ GOUGENHEIM** dépose sur le Bureau de l'Académie une *Notice sur la vie et l'œuvre de* son prédécesseur **DONATIEN COT** (1873-1961). Cette Notice sera imprimée dans le Recueil des *Notices et Discours*.

CORRESPONDANCE.

M. **ANDRÉ METZ** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, parmi les Académiciens libres, par la mort de M. *Armand de Gramont*.

M. **GILBERT TILLOCA** adresse des remerciements pour l'allocation qui lui a été accordée en 1962 sur la fondation Girbal-Baral.

L'Académie est informée du Ier **INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIOSENTIZERS AND RADIOPROTECTIVE DRUGS**, qui se tiendra à Milan, Italie, les 23 et 24 mai 1964.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage :

— par M. **ROGER HEIM**, un fascicule contenant le texte des allocutions prononcées le 5 juin 1959 au grand amphithéâtre du Muséum national d'histoire naturelle par MM. JEAN PIVETEAU, JOHN RAMSBOTTOM, HENRI V. VALLOIS et LUI-MÊME sur les *Précurseurs et fondateurs de l'évolutionnisme*;

— par M. **MARCEL ROUBAULT**, les deux premiers volumes, récemment parus, de l'Ouvrage intitulé : *Les minerais uranifères français et leurs gisements*, Ouvrage publié sous sa direction et dont il a rédigé la *Préface*.

Le premier volume, purement minéralogique, a pour auteurs Mme JACQUELINE A. SARCIA, MM. JACQUES GEFFROY et JEAN CHERVET. Le deuxième volume dans lequel est présentée la description des gisements d'uranium actuellement exploités dans la Métropole, est dû à L. BARAS, HENRI G. CARRAT, ANTOINE GANGLOFF, ANDRÉ GERSTNER, ANDRÉ LENOBLE, C. PINAUD, A. POUGHON, JEAN et JACQUELINE A. SARCIA et GEORGES TAYEB.

Ces volumes, très abondamment illustrés, ont été publiés avec l'aide du Commissariat à l'Énergie atomique. Ils représentent actuellement de la part de la France une véritable innovation, aucune Nation au monde n'ayant encore réalisé sur ses propres gisements d'uranium, une publication comparable.

Le troisième volume, consacré à la description des autres gisements connus en France, ainsi qu'à un développement général sur la géochimie de l'uranium, paraîtra prochainement.

Les ouvrages suivants sont présentés

— par M. **ROBERT COURRIER** : une collection de tirages à part des travaux d'histoire des sciences de M. JEAN THÉODORIDÈS;

— par M. **ROGER HEIM** : *Les bolets. Descriptions, déterminations, classifications, comestibilité*, par JEAN BLUM.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées et multicopiées de la Correspondance :

1° *Rapport d'activité du Comité national français de géologie pour l'année* 1962.

2° ANDRÉ OGANESOVITCH ARZOUMANOV. *Nesostojatel'nost' kovalentnoï teorii khimitcheskoï svjazi (Insuffisance de la théorie de covalence de la liaison chimique).*

ÉLECTIONS, DÉLÉGATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Zoologie, en remplacement de M. *Christian Champy*, décédé.

Le nombre des votants étant 60, le scrutin donne les résultats suivants :

M.	Étienne Wolff	obtient..........	34	suffrages
M.	Georges Teissier	—	13	—
M.	Jacques Millot	—	9	—
M.	Louis Gallien	—	2	—
Mlle	Germaine Cousin	—	1	—
M.	Robert Dollfus	—	1	—

M. **Étienne Wolff**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

MM. **Léon Binet**, **Roger Heim**, **François de Gaudart d'Allaines**, **Robert Debré** et **Gaston Cordier** sont désignés pour représenter l'Académie à la Cérémonie organisée à Paris, le 7 mars 1963, par l'Association amicale parisienne des anciens élèves du collège et du lycée d'Aurillac, à la mémoire de **Henri Mondor**.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 10 m.

R. C.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Étude sur calculatrice analogique des manœuvres superposées dans les cheminées d'équilibre à section constante avec et sans étranglement.* Note (*) de MM. **Léopold Escande**, **Jean Piquemal** et **Jean David**.

Comparaison des résultats obtenus par calcul analogique à ceux fournis par la méthode graphique, vérification des hypothèses du calcul graphique.

Dans une Note précédente (1), l'un de nous a étudié par la méthode graphique la succession de deux manœuvres sur une installation comportant une cheminée d'équilibre avec et sans étranglement. Les manœuvres considérées sont instantanées. La deuxième manœuvre intervient avant que les oscillations engendrées par la première n'aient le temps de s'amortir.

Dans la présente Note, nous nous proposons d'étudier ce problème par calcul analogique compte tenu des principes généraux de la méthode que nous avons mis en évidence dans une Note antérieure (2).

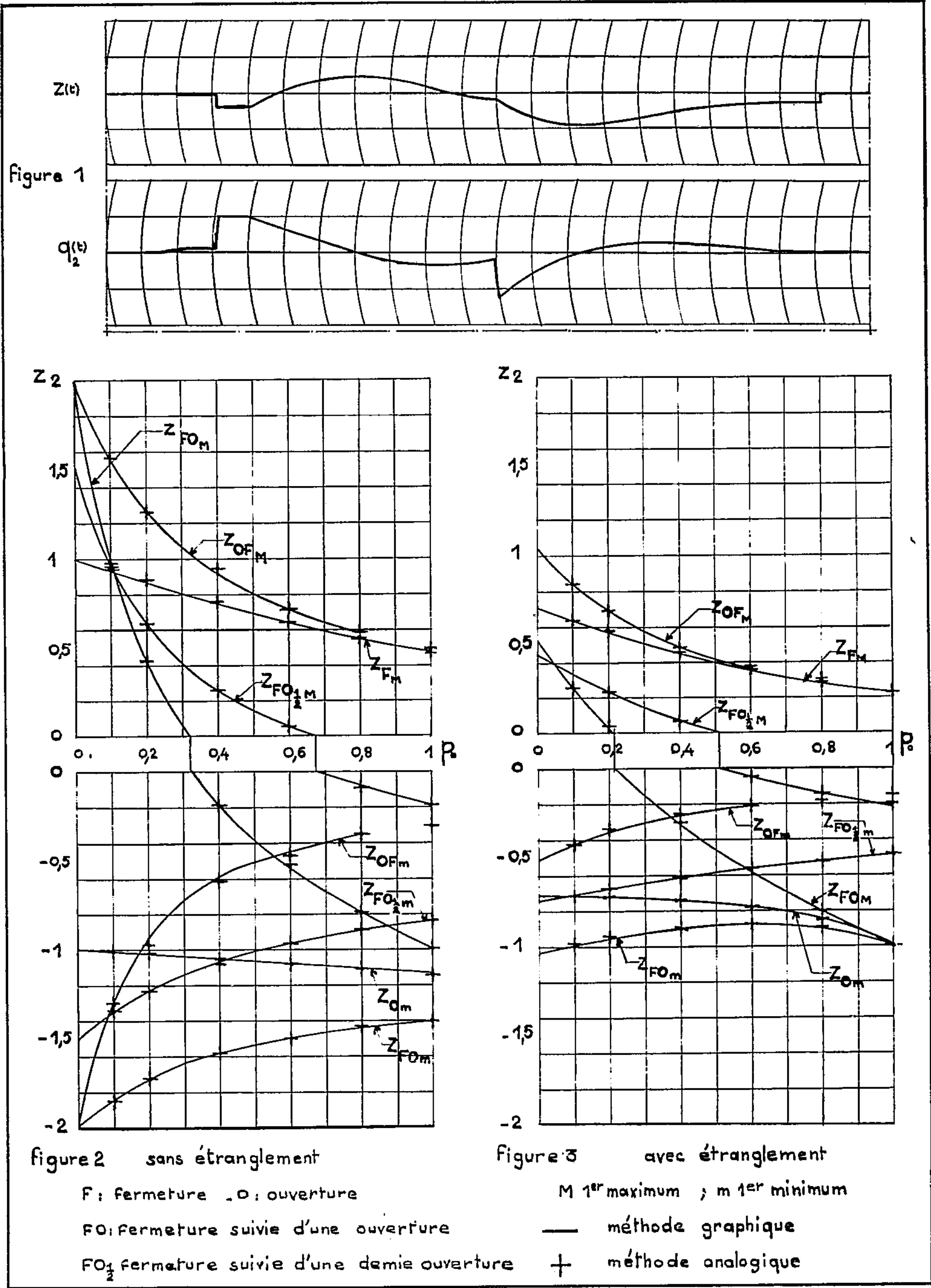
Le schéma de calcul est celui que nous avons déjà utilisé pour déterminer les oscillations du plan d'eau résultant de manœuvres isolées. La superposition des manœuvres est obtenue en faisant varier la valeur du débit turbiné q à un instant quelconque de l'évolution du phénomène initial résultant d'une ouverture ou d'une fermeture instantanée.

La détermination précise de l'instant de départ de la manœuvre la plus dangereuse est obtenue en considérant plusieurs valeurs de cet instant autour de la valeur présumée.

Dans les différents cas traités sur calculatrice analogique, nous nous sommes placés dans les mêmes hypothèses que celles retenues dans l'étude ayant fait l'objet de la Note précitée (1).

Dans tous les cas, nous avons noté une excellente concordance entre les résultats des méthodes analogiques et graphiques. Nous avons ainsi confirmé les hypothèses et conclusions du calcul graphique. Dans le cas d'une cheminée d'équilibre ordinaire, si une fermeture succède à une ouverture, l'instant de la manœuvre la plus dangereuse coïncide avec celui où la vitesse de l'eau dans la cheminée est maximale. Dans le cas inverse où une ouverture fait suite à une fermeture, cette dernière crée la montée maximale du plan d'eau si elle intervient au moment où la vitesse dans la cheminée est minimale.

Dans le cas d'une cheminée avec étranglement, on constate que les instants des manœuvres les plus dangereuses sont légèrement postérieurs aux précédents.



La figure 1 montre l'enregistrement de la variation du plan d'eau dans une cheminée, lorsque l'ouverture critique succède à une fermeture avec les valeurs $p_0 = 0,40 \ \ldots, \ r_0 = 0,850$.

Sur les figures 2 et 3, sont comparées les valeurs obtenues par les deux méthodes.

L'analogie, outre le gain de temps qu'elle procure, permet de lire directement sur l'enregistrement l'instant de la manœuvre la plus dangereuse, alors que la méthode graphique entraîne pour cette détermination une exploitation laborieuse et relativement peu précise du diagramme obtenu.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 476 et 701.

(2) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2711.

VIROLOGIE. — *Purification partielle et concentration du virus rabique des rues, cultivé sur une souche de cellules clonales de rein de Hamster.* Note (*) de MM. **Pascu Atanasiu, Pierre Lépine** et **Purushotta Dighe.**

Une souche de rage des rues, entretenue par passage sur cerveau de souris et en culture sur cellules gliales, s'est montrée virulente et cytolytique pour une culture de cellules clonales B. H. K. 13 de rein de hamster. Une purification partielle du virus a été obtenue dont le titre sur la souris dépasse $10^{7,5}$ pour 0,03 ml.

Chez l'animal le virus de la rage se multiplie dans les cellules nerveuses et y atteint des titres élevés. Par contre, la croissance du même virus en culture de tissu, que ce soit sur cellules de première explantation, nerveuses, ou de rein de hamster en particulier [C. Levaditi ([1]); R. E. Kissling ([2])], ou sur cellules de lignée continue [P. Atanasiu et C. Laurent ([3])] a toujours donné des titres de virulence inférieurs à ceux obtenus sur l'animal, avec un effet cytopathogène inconstant.

En dépit de ces désavantages, la technique de cultures de tissus a apporté des données nouvelles sur la différenciation du virus en deux types, virus des rues et virus fixe et sur leur multiplication [L. Martos et P. Atanasiu ([4])]; elle a récemment permis d'entrevoir leur aspect morphologique et leur structure [J. D. Almeida et coll. ([5])].

Nous rapportons les premiers résultats d'une étude de la multiplication, de la cytolyse et de la purification partielle d'une souche de rage des rues, cultivée sur la lignée de cellules B. H. K. 13 [I. Macpherson et M. Stoker ([6])]. Cette souche clonale diploïde de cellules de hamster nous a été fournie par le Docteur Stoker.

Technique. — Le milieu employé était celui de Eagle et le milieu à l'hydrolysat de caséine ajouté à parties égales, complété avec 10 % de sérum de cheval : la cellule B. H. K. 13 a très bien supporté ce changement, conservant son aspect morphologique originel de fibroblastes très allongées.

La souche de virus rabique isolée en Afrique provenait d'une rage des rues canine; elle était entretenue par passages sur cerveau de souris et en culture sur cellules gliales (souche mise à notre disposition par le Docteur Thiéry). Cette souche a été entretenue dans notre laboratoire depuis plus d'une année.

Concentration du virus. — Les liquides surnageants des boîtes de Roux de cellules B. H. K. 13 inoculées avec le virus sont récoltés au commencement de l'apparition de la cytolyse (4e jour) et le 10e jour, en même temps que les liquides des boîtes de Roux non inoculées. Une première centrifugation à 2 000 *g*, à + 4°C pendant 20 mn enlève les débris cellulaires et est suivie de deux centrifugations à 144 000 *g* pendant 90 mn (Rotor Spinco 40). Les culots sont suspendus dans 0,01 du volume primitif. Après une nouvelle centrifugation à 2 000 *g* on recueille le liquide surna-

geant constituant le virus partiellement purifié, dont les titres figurent au tableau I.

TABLEAU I.

Passages en série sur cellules B. H. K. 13 *du virus rabique des rues et les titres infectieux sur animal avant et après concentration.*

Nombre de passages.	Effet cytolytique (jours d'apparition).	Immuno-fluorescence positive (jours).	Titres/souris culture (surnageant).	Titres/souris (concentré).
1	3	2	10^{-4}	–
2	5	4	10^{-4}	–
3	6	3	$10^{-4,5}$	$10^{-5,5}$
4	4	4	10^{-5}	10^{-7}
5	6	–	10^{-6}	$10^{-7,5}$

Identification du virus. — A des concentrations variables de virus on ajoute des quantités fixes d'un sérum de référence, ou d'un sérum normal de la même espèce animale pris comme témoin. L'identification du virus a également été faite par l'immunofluorescence, soit sur cellules infectées, soit sur le culot de centrifugation : une goutte du culot de virus et du culot témoin sont mises sur une lame. Après séchage, et fixation 10 mn à l'acétone suivie d'un nouveau séchage, on colore par la méthode directe avec une globuline spécifique conjuguée à l'isothiocyanate de fluorescéine.

Recherche de la sensibilité à l'éther. — Des émulsions concentrées provenant de cultures de tissu sont mises en contact avec 20 % d'éther à + 4° pendant 18 h. Ce matériel dilué est inoculé à des souris parallèlement à une série témoin recevant le virus seul.

Résultats. — Dès le premier passage du virus rabique sur les cellules clonales B. H. K. 13 on observe un commencement de cytolyse le 3e jour; l'immunofluorescence intracytoplasmique est positive dès le 2e jour. Les liquides surnageants ont une virulence de 10^{4} (chez la Souris) par voie intracérébrale (0,03 ml). Les mêmes résultats ont été obtenus du 2e au 5e passages; les récoltes sont titrées le 7e jour, la cytolyse étant alors partielle : dans ces conditions elle est totale pour les cellules en surface et incomplète pour les cellules en profondeur, qui deviennent très allongées et filiformes. Ces cellules, fixées sur lamelles et, colorées avec la méthode de Mann ou par des globulines marquées à l'isothyacyanate, présentent des inclusions spécifiques intracytoplasmiques. Les liquides purifiés par ultracentrifugation des trois derniers passages ont montré chez la Souris, une virulence dépassant $10^{7,5}$ (tableau II). Nous avons actuellement dépassé le 10e passage, avec persistance de l'effet cytopathogène.

Le virus purifié s'est montré sensible à l'éther, perdant 4 log de virulence par rapport au témoin virus non traité.

Les liquides surnageants de la culture de tissu du 3e passage et le cerveau de souris ayant reçu le 4e passage de culture ont subi une épreuve de neutralisation. Dans les deux cas l'antilogarithme du titre de neutralisation a dépassé 1000, démontrant la spécificité du virus cultivé (tableau II).

TABLEAU II.

Identification du virus rabique par le test de neutralisation.

(Numérateur : nombre de souris succombant à la rage; dénominateur : nombre de souris inoculées.)

	Virus + immunsérum.				Virus + sérum normal.			
Matériel virulent.	10^0.	10^{-1}.	10^{-2}.	10^{-3}.	10^{-3}.	10^{-4}.	10^{-5}.	10^{-6}.
Culture de tissu, 3e passage........	$\frac{2}{5}$	$\frac{0}{5}$	$\frac{0}{5}$	$\frac{0}{5}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{5}{5}$	–	–
Cerveau de souris (culture de tissu, 4e passage).....................	–	–	$\frac{5}{5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{3}{5}$

Des travaux en cours portent sur l'adaptation à la culture du virus fixe Pasteur.

Conclusion. — Le virus de la rage des rues cultivé sur la souche cellulaire B. H. K. 13 se développe rapidement et provoque une cytolyse qui s'est maintenue après plus de 10 passages. Le titre du liquide surnageant atteint 10^4 : il peut être facilement concentré par ultracentrifugation. La virulence élevée de la culture, accompagnée d'effet cytopathogène, offre de nouvelles voies d'abord du virus rabique, en particulier pour l'adaptation de nouvelles souches [K. Habel (7)], pour l'étude de la fixation du virus des rues, et pour la culture des souches déjà fixées.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) C. LEVADITI, *Comptes rendus*, 159, 1914, p. 284.
(2) R. E. KISSLING, *Proc. Soc. exp. Biol.*, 98, 1958, p. 223.
(3) P. ATANASIU et C. LAURENT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2562.
(4) L. MARTOS et P. ATANASIU, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 448.
(5) J. D. ALMEIDA, A. F. HOWATSON, L. PINTERIC et P. FENJE, *Virology*, 18, 1962, p. 147.
(6) I. MACPHERSON et M. STOKER, *Virology*, 16, 1962, p. 147.
(7) K. HABEL, Communication personnelle.

(*Institut Pasteur, Service des Virus.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Ensembles fermés de nombres algébriques et familles normales de fractions rationnelles.* Note (*) de M. **Charles Pisot**, présentée par M. Paul Montel.

Soit $f(z) = A(z)/Q(z)$ une fraction rationnelle où les polynomes $A(z)$ et $Q(z)$ sont premiers entre eux et sont à coefficients entiers. Nous supposons que $Q(0) = q \neq 0$, que $f(z)$ est holomorphe pour $|z| = 1$ et que $|f(z)| \leqq 1$ sur $|z| = 1$. On a alors le théorème suivant :

Théorème 1. — *L'ensemble des $f(z)$ pour lesquelles q est un entier fixe et qui dans $|z| < 1$ ont au plus m pôles, tous dans une couronne fixe $0 < r \leqq |z| < 1$, où m est un entier $\geqq 0$ est une* famille normale *dans $|z| < 1$.*

Complément. — *Si $f(z)$ n'est pas constant et si $|A(0)| \geqq |q|$, alors toute fonction de la famille a au moins un pôle dans $|z| < 1$.*

Ce dernier résultat peut encore s'énoncer sous la forme suivante :

Définition. — Nous désignons par S_q l'ensemble des nombres algébriques réels α défini comme suit : $\alpha \in S_q$ *si* $\alpha > 1$, *si* $1/\alpha$ *est zéro d'un polynome* $Q(z)$ *à coefficients entiers, avec* $Q(0) = q$, *n'ayant dans* $|z| \leqq 1$ *pas d'autre zéro que* $1/\alpha$; *de plus,* $Q(z)$ *est tel qu'il existe un polynome à coefficients entiers* $A(z)$ *de degré* $\geqq 0$, *avec* $|A(0)| \geqq |q|$, *non proportionnel à* $Q(z)$, *tel que* $|A(z)| \leqq |Q(z)|$ *sur* $|z| = 1$. Alors on a :

Théorème 2. — *L'ensemble S_q est un ensemble fermé de nombres algébriques.*

Pour $q = 1$, on obtient un théorème de M. Salem [1]. L'ensemble S_1 appartient à tout S_q.

On peut encore particulariser de diverses manières. Ainsi on a :

Théorème 3. — *Soit* $Q(z) = q + q_1 z + \ldots + q_s z^s$; *supposons* $q \geqq 2$ *fixe,* q *et* q_1 *premiers entre eux, et que* $Q(z)$ *n'ait pas de zéro dans* $|z| \leqq 1$. *Supposons aussi que* $A(0) \neq 0$ *et que tout nombre premier divisant* q *divise* $A(0)$ *avec une puissance* (pouvant être nulle) *strictement inférieure à celle qui divise* q. *Alors la famille des fractions rationnelles* $f(z) = A(z)/Q(z)$ *est une* famille normale *dans* $|z| < 1$.

Pour $q = p^k$, k entier $\geqq 1$, $A(z) = z^s Q(1/z)$, on retrouve un résultat énoncé sous une autre forme par M. Chabauty [2].

La démonstration de ces propositions se base essentiellement sur l'étude des déterminants de Kronecker

$$D_n = \begin{vmatrix} u_0 & \dots & u_n \\ \cdot\cdot & \dots & \cdot\cdot \\ u_n & \dots & u_{2n} \end{vmatrix}$$

formés par les coefficients du développement en série de Taylor de

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} u_n z^n.$$

D'une part, la condition $|f(z)| \leqq 1$ sur $|z| = 1$ permet de montrer, en utilisant la majoration de Hadamard des déterminants, que $|D_n| \leqq C\varepsilon^n$, quelque petit que soit $\varepsilon > 0$. D'autre part, les inégalités de Cauchy, en analyse p-adique, permettent de montrer que les D_n formés avec les coefficients du développement d'une fraction rationnelle $f(z)$ vérifient

$$|D_n|_p \leqq |q|_q^{-(3n+1)},$$

quel que soit le nombre premier p et quel que soit n; il en résulte en particulier que $q^{3n+1} D_n$ est un entier rationnel pour tout n.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) R. SALEM, *Duke Math. J.*, 11, 1944, p. 103-108.

(2) CL. CHABAUTY, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 465.

ALGÈBRE. — *Propriétés des équivalences principales généralisées.* Note (*) de Mlle **Josette Calais**, présentée par M. Henri Villat.

Cette Note vient s'ajouter aux deux précédentes [(1), (2)], dans lesquelles nous avons déjà donné quelques propriétés des équivalences principales généralisées associées à un complexe H d'un demi-groupe D.

Les notations utilisées dans cette présente Note étant différentes de celles employées dans les Notes (1) et (2), nous redonnons ici les définitions des équivalences principales généralisées associées à un complexe H d'un demi-groupe D, ainsi que des résidus correspondants.

1. Définitions.

Définition 1.1. — Étant donné un demi-groupe D et un complexe H de D, on désigne par $\rho_H^{\alpha,\beta}$ (α, β entiers positifs ou nuls) la relation d'équivalence définie dans D par $x \equiv x'$ $(\rho_H^{\alpha,\beta})$ si et seulement si

$$y_1 y_2 \ldots y_\alpha x y_{\alpha+1} \ldots y_{\alpha+\beta} \in H \quad \Leftrightarrow \quad y_1 y_2 \ldots y_\alpha x' y_{\alpha+1} \ldots y_{\alpha+\beta} \in H.$$

Dans toute cette étude, on suppose α et β non simultanément nuls. On distingue alors les cas suivants :

1° $\alpha \neq 0$, $\beta = 0$;

$x \equiv x'$ $(\rho_H^{\alpha,0}) \quad \Leftrightarrow \quad (H\cdot.x)\cap D^\alpha = (H\cdot.x')\cap D^\alpha$;

2° $\alpha = 0$, $\beta \neq 0$;

$x \equiv x'$ $(\rho_H^{0,\beta}) \quad \Leftrightarrow \quad (H.\cdot x)\cap D^\beta = (H.\cdot x')\cap D^\beta$;

3° $\alpha \neq 0$, $\beta \neq 0$;

$x \equiv x'$ $(\rho_H^{\alpha,\beta}) \quad \Leftrightarrow \quad (H..x)\cap(D^\alpha \times D^\beta) = (H..x)\cap(D^\alpha \times D^\beta)$.

Dans la suite, on utilisera aussi les notations définies par

$$Q_x^{\alpha,0} = (H\cdot.x)\cap D^\alpha; \qquad Q_x^{0,\beta} = (H.\cdot x)\cap D^\beta; \qquad Q_x^{\alpha,\beta} = (H..x)\cap(D^\alpha\times D^\beta).$$

Définition 2.1. — On appelle résidu de H par rapport à l'équivalence $\rho_H^{\alpha,0}$ (resp. $\rho_H^{0,\beta}$, $\rho_H^{\alpha,\beta}$) l'ensemble $W_H^{\alpha,0}$ (resp. $W_H^{0,\beta}$, $W_H^{\alpha,\beta}$) des éléments $x \in D$ pour lesquels $Q_x^{\alpha,0} = \emptyset$ (resp. $Q_x^{0,\beta} = \emptyset$, $Q_x^{\alpha,\beta} = \emptyset$).

Remarque. — Les équivalences $\rho_H^{1,0}$, $\rho_H^{0,1}$, $\rho_H^{1,1}$ ne sont autres que les équivalences principales ${}_HR$, R_H (3) et R'_H (4), et les résidus $W_H^{1,0}$, $W_H^{0,1}$ et $W_H^{1,1}$ sont les résidus ${}_HW$, W_H (3) et W'_H (4).

2. Quelques propriétés des résidus.

Propriété 1.2 — *On a* $W_H^{\alpha,0} = \emptyset$ (*resp.* $W_H^{0,\beta} = \emptyset$, $W_H^{\alpha,\beta} = \emptyset$) *si et seulement si* $W_H^{1,0} = \emptyset$ (*resp.* $W_H^{0,1} = \emptyset$, $W_H^{1,1} = \emptyset$), *c'est-à-dire si* H *est net à gauche* (*resp. à droite, bilatèrement net*).

Propriété 2.2. — *Les conditions* $W_H^{\alpha,0}\cap H\cap D^\lambda = \emptyset$ *écrites pour les différentes valeurs de* $\alpha \geq 1$ *sont équivalentes entre elles.*

(On peut énoncer une propriété semblable pour les résidus $W_H^{0,\beta}$ et $W_H^{\alpha,\beta}$.)

THÉORÈME 2.2. — *Si* $W_H^{1,0}$, $W_H^{0,1}$, $W_H^{1,1}$ *sont différents de* D :

1° *la condition* $W_H^{1,0} \cap H \cap D^{\lambda} = \emptyset$ (*resp.* $W_H^{0,1} \cap H \cap D^{\lambda} = \emptyset$) *entraîne* $W_H^{\alpha,0} = W_H^{\lambda-1,0}$ *pour tout* $\alpha \geqq \lambda - 1$ (*resp.* $W_H^{0,\beta} = W_H^{0,\lambda-1}$ *pour tout* $\beta \geqq \lambda - 1$) *si* $\lambda \geqq 2$; *la condition* $W_H^{1,0} \cap H = \emptyset$ (*resp.* $W_H^{0,1} \cap H = \emptyset$) *entraîne* $W_H^{\alpha,0} = W_\beta^{1,0}$ *pour tout* $\alpha \geqq 1$ (*resp.* $W_H^{0,\beta} = W_H^{0,1}$ *pour tout* $\beta \geqq 1$);

2° *la condition* $W_H^{1,1} \cap H \cap D^{\lambda} = \emptyset$ *entraîne*

$$W_H^{\alpha+\alpha',\beta+\beta'} = W_H^{\alpha,\beta} \qquad (\alpha' \geqq 0,\ \beta' \geqq 0),$$

pour tout couple α, β *tel que* $\alpha + \beta = \lambda - 1$, *et de plus*, $W_H^{\alpha,\beta} = W_H^{\gamma,\delta}$ *si*

$$\alpha + \beta = \gamma + \delta = \lambda - 1 \qquad (\lambda \geqq 3);$$

la condition $W^{1,1} \cap H \cap D^{\lambda} = \emptyset$ ($\lambda = 1$ *ou* 2) *entraîne* $W_H^{\alpha,\beta} = W_H^{1,1}$ *pour tout* $\alpha \geqq 1$ *et tout* $\beta \geqq 1$.

THÉORÈME 3.2. — *Pour qu'un idéal à gauche* (*resp. à droite, bilatère*) W *de* D *soit le résidu d'un complexe* H *par rapport à l'équivalence* $\rho_H^{\alpha,0}$ (*resp.* $\rho_H^{\alpha,0}$, $\rho_H^{\alpha,\beta}$), *il faut et il suffit qu'il vérifie la relation*

$$(F_{\alpha,0})\quad W = D^{\alpha}W \cdot\!\!\cdot D^{\alpha} \qquad [\textit{resp.}\ (F_{0,\beta})\quad W = WD^{\beta} \cdot\!\!.\, D^{\beta},$$
$$(F_{\alpha,\beta})\quad W = (D^{\alpha}WD^{\beta} \cdot\!\!\cdot D^{\alpha}) \cdot\!\!.\, D^{\beta}].$$

PROPRIÉTÉ 3.2. — *Si* W *est un idéal à gauche vérifiant la condition* $(F_{\alpha,0})$ [*resp.* $(F_{0,\beta})$, $(F_{\alpha,\beta})$], *il vérifie aussi la condition* $(F_{\alpha-1,0})$ [*resp.* $(F_{0,\beta-1})$, $(F_{\alpha-1,\beta})$ *et* $(F_{\alpha,\beta-1})$].

PROPRIÉTÉ 4.2. — *Si* W *est un idéal à gauche* (*resp. à droite, bilatère*) *la condition* $W \cdot\!\!\cdot D = W$ [*resp.* $W \cdot\!\!.\, D = W$, $(W \cdot\!\!\cdot D) \cdot\!\!.\, D = W$] *est équivalente à la condition* $W \cdot\!\!\cdot D^{\alpha} = W$ *pour tout* $\alpha \geqq 1$ [*resp.* $W \cdot\!\!.\, D^{\beta} = W$ *pour tout* $\beta \geqq 0$, $(W \cdot\!\!\cdot D^{\alpha}) \cdot\!\!.\, D^{\beta} = W$ *pour tout* $\alpha \geqq 1$ *et tout* $\beta \geqq 1$].

Désignons par $\mathcal{E}_{\alpha,0}$ l'ensemble des complexes H de D admettant un idéal à gauche W donné vérifiant $F_{\alpha,0}$, comme résidu par rapport à $\rho_H^{\alpha,0}$ et tels que pour tout $H \in \mathcal{E}_{\alpha,0}$, $H \cap W \cap D^{\alpha+1} = \emptyset$. $\mathcal{E}_{\alpha,0}$ ordonné par l'inclusion et stable pour la réunion, mais n'est pas, en général, stable pour l'intersection ([5]).

On définit et l'on étudie de la même façon $\mathcal{E}_{0,\beta}$ et $\mathcal{E}_{\alpha,\beta}$.

THÉORÈME 4.2. — *Si* $W_H^{\alpha,0} = W$ $(W \neq D)$ *et si* $W \cap H \cap D^{\alpha+1} = \emptyset$, W *vérifie la condition :* $W = W \cdot\!\!\cdot D$. *Réciproquement, si* W *vérifie :* $W \cdot\!\!\cdot D = W$, *quel que soit* $\alpha \geqq 1$, *il existe un complexe* H *tel que*

$$W_H^{\alpha,0} = W \quad \text{et} \quad W \cap H \cap D^{\alpha+1} = \emptyset.$$

[On a un théorème analogue en prenant $W_H^{0,\beta} = W$ et $W \cap H \cap D^{\beta+1} = \emptyset$, $W_H^{\alpha,\beta} = W$ et $W \cap H \cap D^{\alpha+\beta+1} = \emptyset$ $(W \neq D)$.]

PROPRIÉTÉ 5.2. — *Soit* H *un complexe de* D *tel que son résidu* $W_H^{\alpha,0}$ (*resp.* $W_H^{0,\beta}$, $W_H^{\alpha,\beta}$) *soit contenu dans un idéal à gauche* (*resp. à droite, bilatère*) W, *si* $W \cap H \cap D^{\alpha+1} = \emptyset$ (*resp.* $W \cap H \cap D^{\beta+1} = \emptyset$, $W \cap H \cap D^{\alpha+\beta+1} = \emptyset$), *on a* $W_H^{\alpha,0} = W$ (*resp.* $W_H^{0,\beta} = W$, $W_H^{\alpha,\beta} = W$).

COROLLAIRE 1.2. — *Si*

$$K \subseteq H \quad \text{et si} \quad H \cap W_K^{\alpha,0} \cap D^{\alpha+1} = \emptyset$$

(*resp.* $H \cap W_H^{0,\beta} \cap D^{\beta+1} = \emptyset$, $H \cap W_H^{\alpha,\beta} - D^{\alpha+\beta+1} = \emptyset$), *on a*

$$W_H^{\alpha,0} = W_K^{\alpha,0} \quad (\textit{resp.}\ W_H^{0,\beta} = W_K^{0,\beta},\ W_H^{\alpha,\beta} = W_K^{\alpha,\beta}).$$

PROPRIÉTÉ 6.2. — *Si*

$$H \cap W_H^{\alpha,0} \cap D^{\alpha+1} = \emptyset \ (W_H^{\alpha,0} \neq D)$$

(*resp.* $H \cap W_H^{0,\beta} \cap D^{\beta+1} = \emptyset$, $W_H^{0,\beta} \neq D$, $H \cap W_H^{\alpha,\beta} \cap D^{\alpha+\beta+1} = \emptyset$ $W_H^{\alpha,\beta} \neq D$), *on a*

$$W^{\alpha,0}_{H-(H \cap W_H^{\alpha,0})} = W_H^{\alpha,0},$$

(*resp.* $W^{0,\beta}_{(H - H \cap W_H^{0,\beta})} = W_H^{0,\beta}$, $W^{\alpha,\beta}_{H-(H \cap W_H^{\alpha,\beta})} = W_H^{\alpha,\beta}$).

COROLLAIRE 2.2. — *Si* W (W $\neq$ D) *est un idéal à gauche vérifiant la relation* ($F_{\alpha,0}$), *et si* H *est un complexe minimal de* $\mathcal{E}_{\alpha,0}$, H *est disjoint de* W. (On a un corollaire analogue pour les cas semblables.)

Conséquence. — Si W (W $\neq$ D) est un idéal à gauche vérifiant la condition ($F_{\alpha,0}$) et si H est un complexe minimal de $\mathcal{E}_{\alpha,0}$, H est un complexe W-minimal à gauche ([5]). (Conséquences analogues pour les cas semblables.)

Remarque. — Dans le cas particulier où W = D, on a $H \cap W = H$ et la propriété 6.2 ainsi que le corollaire 2.2 ne sont plus valables. Un complexe minimal admettant D comme résidu par rapport à $\rho_H^{\alpha,0}$, n'est pas nécessairement D-minimal à gauche comme le montre l'exemple suivant : D est défini par la table

	a	*b*	*c*	*d*
a	*a*	*a*	*a*	*a*
b	*a*	*a*	*a*	*a*
c	*a*	*a*	*a*	*a*
d	*a*	*a*	*b*	*b*

Posons H = { *b* }. On a

$$W_H^{1,0} = \{a, b\} \quad \text{et} \quad W_H^{2,0} = D.$$

H est un complexe minimal admettant D comme résidu par rapport à l'équivalence $\rho_H^{2,0}$, mais $W_H^{1,0} \neq D$.

3. COMPLEXES $\rho^{\alpha,\beta}$-FORTS.

DÉFINITION 1.3. — Un complexe H d'un demi-groupe D est dit $\rho^{\alpha,\beta}$-fort si

$$Q_x^{\alpha,\beta} \cap Q_{x'}^{\alpha,\beta} \neq \emptyset \quad \Rightarrow \quad Q_x^{\alpha,\beta} = Q_{x'}^{\alpha,\beta} \qquad (\alpha \geqq 0,\ \beta \geqq 0).$$

THÉORÈME 1.3. — *Les deux conditions suivantes sont équivalentes :*

1° H *est* $\rho^{\alpha,0}$*-fort;*

2° *Il existe une bijection* φ *de* $[(D/\rho_H^{\alpha,0}) - W_H^{\alpha,0}]$ *sur* $[(D/\rho_H^{0,1}) - (W_H^{0,1} \cap D^{\alpha})]$ *telle que*

$$\varphi(X) = A = Q_x^{\alpha,0} \quad (x \in X) \qquad \text{et} \qquad \varphi^{-1}(A) = X = Q_a^{0,1} \quad (a \in A).$$

THÉORÈME 2.3. — *Les deux conditions suivantes sont équivalentes :*

1° H *est* $\rho^{\alpha,\beta}$*-fort* (α, $\beta \neq 0$);

2° *Il existe une bijection* φ *de*

$$\left(\frac{D}{\rho_H^{\alpha,\beta}} - W_H^{\alpha,\beta}\right) \quad \textit{sur} \quad \left[\frac{D^\alpha \times D^\beta}{\mathcal{L}_H} - (D^\alpha \times D^\beta) \cap \mathcal{W}_H\right]$$

telle que

$$\varphi(X) = A = Q_x^{\alpha,\beta} \quad (x \in X) \qquad \text{et} \qquad \varphi^{-1}(A) = X = (H \cdot a) \cdot b \quad [(a, b) \in A].$$

$\mathcal{L}_H$ est l'équivalence définie par R. Desq ([6]), $\mathcal{W}_H$ est le résidu correspondant.

THÉORÈME 3.3 :

1° *Soit* X *une classe modulo* $\rho_H^{\alpha,0}$ *différentes de* $W_H^{\alpha,0}$:

a. on a $\rho_H^{\alpha,0} \subseteq \rho_X^{1,0}$ *et* $W_H^{\alpha+\alpha',0} \subseteq W_X^{\alpha',0}$ *pour tout* $\alpha' \geqq 1$;

b. si H *est* $\rho^{\alpha,0}$*-fort,* X *est fort et dans* $D - W_X^{1,0}$ *on a* $\rho_H^{\alpha,0} = \rho_X^{1,0}$;

c. si H *est* $\rho_H^{\alpha,0}$*-fort et si, de plus, on a* $H \subseteq X$, *alors*

$$W_H^{\alpha',0} = W_X^{\alpha',0} = W_X^{1,0} \quad \textit{pour tout } \alpha' \geqq 1,$$

et dans D, *on a*

$$\rho_H^{\alpha,0} = \rho_X^{1,0} = \rho_X^{\alpha',0} \quad \textit{pour tout } \alpha' \geqq 1.$$

2° *Soit* X *une classe modulo* $\rho_H^{\alpha,\beta}$ *différente de* $W_H^{\alpha,\beta}$:

a. on a $\rho_H^{\alpha,\beta} \subseteq \rho_X^{1,1}$ *et* $W_H^{\alpha+\alpha',\beta+\beta'} \subseteq W_X^{\alpha',\beta'}$ *quels que soient* α', $\beta' \geqq 0$;

b. si H *est* $\rho^{\alpha,\beta}$*-fort,* X *est bilatèrement fort et dans* $D - W_X^{1,1}$, *on a* $\rho_H^{\alpha,\beta} = \rho_X^{1,1}$;

c. si H *est* $\rho^{\alpha,\beta}$*-fort et si, de plus, on a* $H \subseteq X$, *alors*

$$W_H^{\alpha',\beta'} = W_X^{\alpha',\beta'} = W_X^{1,1} \quad \textit{quels que soient } \alpha', \beta' \geqq 1,$$

et dans D, *on a*

$$\rho_H^{\alpha,\beta} = \rho_X^{1,1} = \rho_X^{\alpha',\beta'} \quad \textit{quels que soient } \alpha', \beta' \geqq 1.$$

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) J. CALAIS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3802.

(2) J. CALAIS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4410.

(3) P. DUBREIL, *Mém. Inst. de France*, 63, 1941, p. 52.

(4) R. CROISOT, *J. Math. pures et appl.*, 70, 1953, p. 361-380.

(5) P. LEVEBRE, *Thèse*, Paris, 1962.

(6) R. DESQ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2217.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Nouvelles propriétés d'espaces d'interpolation.* Note (*) de M. **Jaak Peetre**, présentée par M. Jean Leray.

On montre que les espaces d'interpolation, appelés les espaces de moyennes, introduits dans [1] ne dépendent effectivement que de deux paramètres. On indique aussi un procédé général de déterminer ces espaces dans des cas « concrets ».

1. Soient A_0 et A_1 des espaces de Banach tous deux contenus dans un espace vectoriel topologique séparé $\mathcal{A}$, les injections de A_0 et de A_1 dans $\mathcal{A}$ étant continues.

Pour $0 < t < \infty$ et $a \in A_0 \subset A_1$ posons

$$J(t, a) = \max(\| a \|_{A_0}, t \| a \|_{A_1}).$$

Désignons par $(A_0, A_1)^J_{\theta,p}$, $(0 < \theta < 1,\ 1 \leqq p \leqq \infty)$ l'espace des éléments a de $\mathcal{A}$ tels qu'il existe une fonction $u(t)$, avec

$$(1) \qquad a = \int_0^\infty u(t) \frac{dt}{t} \quad (\text{dans } \mathcal{A}); \qquad t^{-\theta} J(t, u(t)) \in L^p_*$$

($L^p_* = L^p$ pour la mesure dt/t); c'est un espace de Banach d'une façon naturelle.

Pour $0 < t < \infty$ et $a \in A_0 + A_1$, posons

$$K(t, a) = \inf_{a = a_0 + a_1} (\| a_0 \|_{A_0} + t \| a_1 \|_{A_1}).$$

Désignons par $(A_0, A_1)^K_{\theta,p}$ $(0 < \theta < 1,\ 1 \leqq p \leqq \infty)$ l'espace des éléments a de $\mathcal{A}$ tels que

$$(2) \qquad t^{-\theta} K(t, a) \in L^p_*;$$

c'est un espace de Banach d'une façon naturelle.

Théorème 1. — *On a*

$$(3) \qquad (A_0, A_1)^J_{\theta,p} = (A_0, A_1)^K_{\theta,p} = S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1),$$

avec équivalence des normes, où θ, p, *d'un côté, et* ξ_0, ξ_1, p_0, p_1, *de l'autre côté, sont liés par les relations :*

$$(4) \qquad (1-\theta)\xi_0 + \theta\xi_1 = 0; \qquad \frac{1-\theta}{p_0} + \frac{\theta}{p_1} = \frac{1}{p}.$$

Plan de démonstration :

(i) On démontre d'abord (3) dans le cas particulier $p_0 = p_1$, ce qui est, vu [1], presque immédiat. [On va désormais écrire $(A_0, A_1)_{\theta,p} = (A_0, A_1)^J_{\theta,p} = (A_0, A_1)^K_{\theta,p}$.]

(ii) D'après [1], on a

$$S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1) = S(\rho_0, \lambda, (A_0, A_1)_{\theta_0,\rho_0}; \rho_1, \lambda - 1, (A_0, A_1)_{\theta_1,\rho_1}),$$

où

$$\theta_0 < \theta < \theta_1, \qquad \theta = (1-\lambda)\theta_0 + \lambda\theta_1, \qquad \frac{1}{\rho_i} = \frac{1-\theta_i}{p_0} + \frac{\theta_i}{p_1} \qquad (i = 0, 1).$$

Il en résulte que, étant donné $a \in S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1)$, il existe une fonction $u(t)$ telle que

$$a = \int_0^\infty u(t)\frac{dt}{t}; \qquad t^{-\lambda}\| s^{-\theta_0} K(s, u(t))\|_{L_*^{\xi_0}} \in L_*^{p_0}; \qquad t^{1-\lambda}\| s^{-\theta_1} K(s, u(t))\|_{L_*^{\xi_1}} \in L_*^{p_1}.$$

Faisons maintenant appel à l'inégalité suivante [« inégalité de Carlson » ([2])] :

$$(5) \qquad \left| \int_0^\infty \Phi(t)\frac{dt}{t}\right| \leq c \| t^{-\lambda}\Phi(t)\|_{L_*^{p_0}}^{1-\lambda} \| t^{1-\lambda}\Phi(t)\|_{L_*^{p_1}}^{\lambda},$$

pour des fonctions $\Phi(t)$ mesurables, à valeurs scalaires. On applique (5), pour s fixé, à $\Phi(t) = K(s, u(t))$. En utilisant ensuite d'une façon convenable l'inégalité de Hölder et le fait que $K(s, a) \leq \int_0^\infty K(s, u(t))\, dt/t$, on en déduit aisément

$$s^{-\theta} K(s, a) \in L_*^p, \qquad \text{d'où} \qquad a \in (A_0, A_1)_{\theta, p}.$$

Donc $S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1) \subset (A_0, A_1)_{\theta, p}$.

(iii) On démontre par un procédé analogue, dual de celui de (i),

$$(A_0, A_1)_{\theta, p} \subset S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1).$$

Remarque. — Il résulte du théorème 1 que les espaces de moyennes, où interviennent quatre paramètres (ξ_0, ξ_1, p_0, p_1) ne dépendent effectivement que de deux paramètres (θ, p) ([3]).

2. Théorème 2. — *On a*

$$(6) \qquad ((A_0, A_1)_{\theta,1}, (A_0, A_1)_{\theta,\infty})_{\lambda, p} = (A_0, A_1)_{\theta, p},$$

avec équivalence des normes, où λ *et* p *sont liés par la relation*

$$(7) \qquad \frac{1}{p} = 1 - \lambda.$$

C'est une variante du théorème 1 et se démontre par une méthode analogue.

Remarque. — On peut aussi caractériser $((A_0, A_1)_{\theta,1}, (A_0, A_1)_{\theta,\infty})_{\lambda,p}$ dans le cas où (7) ne vaut pas.

3. Le théorème 1 nous donne un moyen très puissant de déterminer les espaces de moyennes dans des cas « concrets ».

Exemples. — On se place dans la situation d'un espace localement compact Ω muni d'une mesure de Radon positive μ.

1° On prend $A_0 = L^1$, $A_1 = L^\infty$ pour cette mesure. On vérifie que les normes $a \to K(t, a)$ sont uniformément équivalentes aux normes

$$a \to K_1(t, a) = \sup_{\mu(E)=t} \int_E |a| \, d\mu.$$

Il en résulte que $a \in (L^1, L^\infty)_{\theta, p}$ si et seulement si $t^{-\theta} K_1(t, a) \in L_*^p$. On retrouve ainsi un résultat de Calderón (inédit). On peut en déduire que

$(L^1, L^\infty)_{\theta,p} = L^p$ pour $1/p = 1 - \theta$, d'où une démonstration du théorème d'interpolation de M. Riesz ([4]).

2° On prend $A_0 = L^P_{w_0}$, $A_1 = L^P_{w_1}$ (L^P_w, l'espace des fonctions a telles que $wa \in L^P$). On vérifie que les normes $a \to K(t, a)$ sont uniformément équivalentes aux normes

$$a \to K_2(t, a) = \Big(\int_{\frac{w_0}{w_1} \leq t} |w_0 a|^P d\mu\Big)^{\frac{1}{P}} + t\Big(\int_{\frac{w_0}{w_1} > t} |w_1 a|^P d\mu\Big)^{\frac{1}{P}}.$$

Il en résulte que $a \in (L^P_{w_0}, L^P_{w_1})_{\theta,p}$ si, et seulement si $t^{-\theta} K_2(t, a) \in L^P_*$. On peut en déduire que $(L^P_{w_0}, L^P_{w_1})_{\theta,p} = L^P_w$ pour $p = P$, $w = w_0^{1-\theta} w_1^{\theta}$, d'où une démonstration du théorème d'interpolation de Stein et Weiss ([5]).

4. On obtient des espaces d'interpolation plus généraux si l'on remplace, dans la définition, les conditions (1) et (2) par des conditions plus générales, par exemple, par

$$\rho(t)\, J(t, u(t)) \in L^p_* \tag{1'}$$

et

$$\rho(t)\, K(t, a) \in L^p_*. \tag{2'}$$

où $\rho(t)$ est une fonction mesurable positive. Par exemple, dans le cas de l'exemple 2°, on peut ainsi obtenir une variante d'un résultat de Foias et Lions ([6]).

(*) Séance du 4 février 1963.

([1]) J.-L. Lions et J. Peetre, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1747; les démonstrations complètes des résultats y énoncés paraîtront aux *Inst. Hautes Études Sc. Publ. Math.*

([2]) *Voir*, par exemple, E. T. Beckenbach et R. Bellman, *Inequalities*, Springer, Berlin, 1961, p. 176.

([3]) Qu'ils ne dépendent effectivement que de trois paramètres (θ, p_0, p_1) résulte déjà de ([1]).

([4]) *Acta Math.*, 49, 1926, p. 465-497.

([5]) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 87, 1958, p. 159-172.

([6]) *Acta Szeged*, 22, 1961, p. 269-282.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Solution élémentaire d'un opérateur différentiel généralisant celui de la chaleur.* Note (*) de M. **Pierre Jeanquartier**, présentée par M. Jean Leray.

On considère l'opérateur D obtenu en remplaçant, dans l'opérateur de la chaleur $\partial/\partial t - \Delta_x$, le laplacien Δ_x par un dalembertien $\square_x$ de signature quelconque ($x \in \mathrm{R}^n$). On donne explicitement une solution élémentaire tempérée E de D, invariante par le groupe des transformations linéaires qui conservent t et la forme quadratique u associée à $\square_x$, et homogène au sens suivant : lorsque x et t sont changés en λx et $\lambda^2 t$ ($\lambda > 0$), E est multipliée par λ^{-n}.

Soient p et q des entiers $\geqq 1$, $n = p + q$. Dans l'espace

$$\mathrm{R}^{n+1} \ni (x_1, x_2, \ldots, x_n, t) = (x, t),$$

désignons par G le groupe de toutes les transformations linéaires qui laissent invariants t et la forme quadratique $u = x_1^2 + \ldots + x_p^2 - x_{p+1} - \ldots - x_n^2$. Dans R^{n+1}, nous dirons qu'une distribution T est invariante et homogène de degré α si T est invariante par le groupe G et si

$$\langle \mathrm{T}, \varphi(\lambda^{-1}x, \lambda^{-2}t) \rangle = \lambda^{\alpha+n+2} \langle \mathrm{T}, \varphi(x, t) \rangle,$$

quels que soient $\lambda > 0$ et $\varphi \in \mathcal{D}(\mathrm{R}^{n+1})$. Si T est invariante et homogène de degré α, alors T est tempérée et sa transformée de Fourier est invariante et homogène de degré $-(n + 2 + \alpha)$.

Dans R^{n+1}, l'opérateur différentiel $\mathrm{D} = \partial/\partial t - \square$, où $\square$ désigne le dalembertien :

$$\square = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \ldots + \frac{\partial^2}{\partial x_p^2} - \frac{\partial^2}{\partial x_{p+1}^2} - \ldots - \frac{\partial^2}{\partial x_n^2},$$

admet une solution élémentaire E, et une seule, qui soit invariante et homogène; E est nécessairement de degré $-n$, et sa transformée de Fourier est la fonction localement intégrable $(it + u)^{-1}$.

L'application $(x, t) \to w = u/4t$ est une application régulière de l'ouvert $ut \neq 0$ de R^{n+1} dans R. On en déduit que, dans chaque composante connexe de $ut \neq 0$, E est de la forme $|t|^{-(n/2)}\mathrm{S}(w)$, où S est une distribution d'une seule variable v. L'équation $\mathrm{DE} = \delta$ implique que S est solution de l'équation différentielle

$$v(\mathrm{S}'' + \mathrm{S}') + \frac{n}{2}(\mathrm{S}' + \mathrm{S}) = 0,$$

régulière en dehors de l'origine. Pour $v \neq 0$, S est donc une solution usuelle et, dans chaque composante connexe de $ut \neq 0$, E apparaît comme combinaison linéaire, à coefficients constants encore indéterminés, de fonctions analytiques définies explicitement.

En cherchant celles de ces fonctions analytiques qui se prolongent en distributions sur R^{n+1}, on est conduit au résultat suivant : la solution

élémentaire E est de la forme $E = \square^{\bar{n}} F$, où F est une fonction localement intégrable, homogène et invariante, et où $\bar{n}$ désigne la partie entière de $(n-2)/2$. La fonction F est donnée explicitement par les expressions suivantes :

Premier cas : p et *q* impairs :

$$F = \frac{(-1)^{\frac{q+1}{2}}}{2^n \pi^{\frac{n+2}{2}}} \frac{1}{t} \frac{h_{\bar{n}}(w)}{w^{\bar{n}}},$$

avec

$$h_m(v) = \sum_{k=m}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \left(\log|v| + C - 1 - \frac{1}{2} - \ldots - \frac{1}{k}\right) v^k,$$

C, constante d'Euler.

Deuxième cas : p impair et *q* pair :

$$F = \frac{(-1)^{\frac{p+1}{2}}}{2^n \pi^{\frac{n}{2}}} \frac{(\operatorname{sgn} w)^{\bar{n}}}{|t|^{\frac{3}{2}} |w|^{\frac{n-2}{2}}} \left[Y(t)\, e_{\bar{n}}(w) + Y(-u) \operatorname{sgn} t\, K_{\bar{n}}(w)\right],$$

avec

$$e_m(v) = \sqrt{|v|} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \frac{\Gamma\left(k + \frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(k + m + \frac{3}{2}\right)} v^{k+m},$$

$Y(v)$, fonction d'Heaviside et

$$K_m(v) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1} \Gamma(k+1)}{\Gamma\left(k + \frac{1}{2}\right) \Gamma(k+m+1)} v^{k+m}.$$

Troisième cas : p et *q* pairs :

$$F = \frac{(-1)^{\frac{q}{2}}}{2^n \pi^{\frac{n}{2}}} \frac{Y(w)}{|t|} \frac{R_{\bar{n}}(w)}{w^{\bar{n}}},$$

avec

$$R_m(v) = \sum_{k=m}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} v^k.$$

Le cas *p* pair et *q* impair se ramène au deuxième cas en changeant *t* en $-t$.

De l'expression obtenue pour la solution élémentaire E, on déduit que, dans l'ouvert $u \neq 0$, E est une fonction de classe C^∞. Par contre, sauf si $n = 2$ ou 3, E n'est pas localement intégrable au voisinage du cylindre $u = 0$.

(*) Séance du 4 février 1963.

[*Av. de Cour*, 81, *Lausanne* (*Suisse*)].

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *L'algèbre de Fourier d'un groupe localement compact.* Note (*) de M. **Pierre Eymard**, présentée par M. Gaston Julia.

On généralise aux groupes localement compacts quelconques certains résultats de l'analyse harmonique sur les groupes abéliens, notamment le théorème taubérien de Wiener-Godement et un théorème de synthèse spectrale de Beurling.

1. *Notations.* — Soit G un groupe localement compact, muni d'une mesure de Haar à gauche dx. On adopte les notations :

$$\check{f}(x) = f(x^{-1}); \qquad \tilde{f}(x) = \overline{f(x^{-1})}.$$

On désigne par L l'ensemble des fonctions continues à support compact sur G, par P l'ensemble des fonctions continues de type positif sur G, par B l'espace vectoriel des combinaisons linéaires complexes de fonctions de P, par $\mathcal{D}$ l'espace des fonctions régulières à support compact, par $\mathcal{D}'$ l'espace des distributions sur G (¹).

Soit Σ l'ensemble de toutes les (classes de) représentations unitaires continues π de G dans des espaces hilbertiens. Si $\mathcal{S} \subset \Sigma$, désignons par $C^*_{\mathcal{S}}$ l'algèbre de Gelfand-Neumark obtenue en séparant, puis complétant l'algèbre involutive $L^1 = L^1(G, dx)$ pour la semi-norme $\|f\|_{\mathcal{S}} = \sup_{\pi \in \mathcal{S}} |||\pi(f)|||$; on peut identifier $C^*_{\mathcal{S}}$ au quotient de l'algèbre de Gelfand-Neumark $C^*(G) = C^*_{\Sigma}$ par l'intersection des noyaux dans $C^*(G)$ des $\pi \in \mathcal{S}$. Notons $P_{\mathcal{S}}$ l'ensemble des $u \in P = P_{\Sigma}$ qui, pour la convergence compacte sur G, sont limites de sommes de fonctions de type positif associées à des $\pi \in \mathcal{S}$, et soit $B_{\mathcal{S}}$ le sous-espace vectoriel de $B = B_{\Sigma}$ engendré par $P_{\mathcal{S}}$.

Enfin, ρ désignera la partie de Σ réduite à la représentation régulière gauche de G dans $L^2 = L^2(G, dx)$, et VN (G) sera l'algèbre de von Neumann sur L^2 engendrée par les opérateurs de translation à gauche par G.

2. *L'algèbre de Fourier* A (G). — L'espace B s'identifie au dual topologique de l'espace de Banach $C^*(G)$ par la formule

$$(f, u) = \int f(x)\, u(x)\, dx, \qquad \text{où} \quad f \in L^1, \quad u \in B.$$

Munie de la norme duale

$$\|u\| = \sup_{f \in L^1, \|f\|_{\Sigma} \leq 1} \left| \int f(x)\, u(x)\, dx \right|$$

et du produit ordinaire des fonctions, on montre que B est une algèbre de Banach commutative, dont B_ρ est un idéal fermé. Pour tout $\mathcal{S} \subset \Sigma$, $B_{\mathcal{S}}$ est un sous-espace de Banach de B et s'identifie isométriquement au dual de $C^*_{\mathcal{S}}$, les formes linéaires positives sur $C^*_{\mathcal{S}}$ provenant exactement des $u \in P_{\mathcal{S}}$. D'autre part, si $u = \tilde{u} \in B_{\mathcal{S}}$, on a une décomposition unique, et

indépendante de $\mathcal{S}$, de la forme $u = u^+ - u^-$, où $u^+ \in P_{\mathcal{S}}$, $u^- \in P_{\mathcal{S}}$, et où

$$\| u \| = u^+(e) + u^-(e) \quad (^2).$$

Notons que, si $\mathcal{S}_1 \subset \Sigma$, $\mathcal{S}_2 \Sigma \subset$, on a $B_{\mathcal{S}_1} = B_{\mathcal{S}_2}$ si et seulement si $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$ sont faiblement équivalentes au sens de J. M. G. Fell (³).

Définition 1. — *On appelle algèbre de Fourier de* G, *et l'on note* A (G), *la sous-algèbre de Banach de* B *engendrée par* $P \cap L$ (⁴).

3. *La dualité entre* A (G) *et* V N(G). — Notons que, si $f \in L^2$ et $g \in L^2$, alors

$$f \star \tilde{g} \in A(G) \qquad \text{et} \qquad \| f \star \tilde{g} \| \leq \| f \|_2 \| g \|_2.$$

Théorème 1. — *Il existe une isométrie de l'espace de Banach* VN (G) *sur l'espace de Banach dual de* A (G) *qui, à* $T \in VN(G)$, *associe une forme* φ_T *sur* A (G) *telle que, quels que soient* $f \in L^2$, $g \in L^2$, *on ait*

$$\varphi_T(f \star \tilde{g}) = (Tf \mid g).$$

Sur VN (G), la topologie faible de cette dualité coïncide, d'autre part, avec la topologie ultrafaible des opérateurs et, dans son bidual, A (G) est exactement l'ensemble des formes linéaires ultrafaiblement continues sur VN (G).

On a les inclusions $\mathcal{D} \subset B \cap L \subset A(G) \subset B_\rho$. De plus, $\mathcal{D}$ est dense dans A (G), et de topologie plus fine. D'autre part, A (G) est uniformément dense dans l'espace des fonctions continues sur G qui tendent vers zéro à l'infini, et de topologie plus fine. Si G est unimodulaire (⁵), A (G) est exactement l'ensemble des $f \star \tilde{g}$, où $f \in L^2$ et $g \in L^2$. Notons encore que, si $u = \tilde{u} \in A(G)$, alors $u^+ \in A(G)$ et $u^- \in A(G)$.

Pour tout $T \in VN(G)$, il existe une distribution $j(T) \in \mathcal{D}'$ et une seule telle que $T(u) = j(T) \star u$ pour toute $u \in \mathcal{D}$.

4. *Le théorème taubérien.* — On a le résultat suivant :

Théorème 2. — *Si* $a \in G$, *désignons par* χ_a *l'application* $u \to u(a)$ *de* A (G) *dans* **C**. *Alors* $a \to \chi_a$ *est un homéomorphisme de* G *sur le spectre (au sens de Gelfand) de l'algèbre de Banach* A (G).

On vérifie aussi que A (G) est une algèbre régulière au sens de Shilov. La théorie de ces algèbres permet d'en déduire que, *si* I *est un idéal fermé de* A (G) *tel que, pour tout* $x \in G$, *existe* $u \in I$ *avec* $u(x) \neq 0$, *alors* $I = A(G)$ C'est le théorème taubérien; exemple d'application : si G est compact (⁶), et si une fonction u sur G est combinaison linéaire de fonctions continues de type positif, alors la fonction $1/u$ est du même type.

5. *Le théorème de Beurling* (⁷). — Soit $T \in VN(G)$, et soit $v \in B$. On désigne par vT l'opérateur de VN (G) défini par $\varphi_{vT}(u) = \varphi_T(u\hat{v})$, où $u \in A(G)$.

DÉFINITION 2. — Soit $T \in VN(G)$. On appelle *support de* T l'ensemble des $a \in G$ qui satisfont aux cinq conditions (*équivalentes*) qui suivent : (i) [resp. (i)'] L'opérateur $\rho(a)$ est limite ultrafaible dans $VN(G)$ d'opérateurs φT, où $\varphi \in A(G)$ [resp. où $\varphi \in \mathcal{D}$];

(ii) Les hypothèses $\{ u \in A$ et, pour tout $\varphi \in A$, $\varphi_{\varphi T}(u) = 0 \}$ impliquent que $\check{u}(a) = 0$;

(iii) [resp. (iii)'] Pour tout voisinage V de a, il existe une fonction $u \in A(G)$ [resp. $u \in \mathcal{D}$], à support dans V, et telle que $\varphi_T(\check{u}) \neq 0$.

Il résulte du théorème taubérien que, si $T \neq 0$, son support est un fermé *non vide* de G; de plus, il coïncide avec le support de la distribution (T).

THÉORÈME 3. — *Soit* $a \in G$. *Si* $T \in VN(G)$ *a son support réduit au point a, alors* T *est de la forme* $\lambda \rho(a)$, *où* λ *est une constante.*

On en déduit que dans l'algèbre de Banach A (G), tout idéal primaire fermé est maximal.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) Pour $\mathcal{D}$ et $\mathcal{D}'$, *cf.* F. BRUHAT, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 89, 1961, p. 43-75.

(2) *Cf.* A. GROTHENDIECK, *J. Math. pures et appl.*, 36, 1957, p. 98-103. Signalons à ce propos que la plupart des résultats énoncés dans la présente Note étaient connus de A. Grothendieck, qui ne les a pas publiés. Ils ont été établis indépendamment par l'auteur.

(3) *Cf.* J. M. G. FELL, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 94, 1960, p. 365-403.

(4) Si G est abélien, de dual $\hat{G}$, B [resp. A (G)] est l'ensemble des transformées de Fourier des mesures bornées μ sur $\hat{G}$ [resp. des fonctions de $L^1(\hat{G})$], et, si $u = \hat{\mu}$, on a $\| u \| = \| \mu \|_1$.

(5) J'ignore si cette hypothèse n'est pas superflue.

(6) Si G est compact, l'algèbre B a été étudiée par M. KREIN, *C. R. (Dokl.) Acad. Sc. U. R. S. S.* (N. S.), 30, 1941, p. 5-12, et aussi par H. MIRKIL, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 59, 1953, p. 162-163.

(7) Pour $G = \mathbb{R}$, *cf.* A. BEURLING, *Acta Math.*, 77, 1945, p. 127-136. Pour G abélien, *cf.* H. HELSON, *Ark. Mat.*, 1, 1951, p. 497-502.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Suites stationnaires dans l'espace de Hilbert. Fonctions spectrales dans les espaces* P. Note (*) de M. **Jean Bass**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Introduction. — Soit $\mathcal{H}$ un espace de Hilbert abstrait. On désigne par $\langle x, y \rangle$ le produit scalaire dans $\mathcal{H}$. On considère une suite d'éléments normés x_h dépendant d'un paramètre h qui varie de $-\infty$ à $+\infty$ soit par valeurs entières, soit par valeurs réelles. La suite est dite stationnaire si, quels que soient les paramètres h, k, l, on a

$$\langle x_{h+l}, x_{l+l} \rangle = \langle x_h, x_k \rangle.$$

On peut définir (1) sur S une famille U_h d'opérateurs par

$$U_h x_k = x_{k+h}.$$

Ces opérateurs s'étendent, d'une façon unique, aux combinaisons linéaires finies des x_h et à leur fermeture dans $\mathcal{H}$, qui est un sous-espace $\mathcal{H}_S$ de $\mathcal{H}$. Ils constituent dans $\mathcal{H}_S$ un *groupe abélien* d'opérateurs unitaires.

Si h est un entier n, il suffit de poser $Ux_h = x_{h+1}$. U_h se confond avec U^h. Il existe une famille spectrale de projecteurs E_λ telle que

$$U^h = \int_0^1 \exp(2 i\pi\lambda h)\, dE_\lambda.$$

Si h est un paramètre continu, la *fonction de corrélation*

$$\gamma(h) = \langle U_h x_0, x_0 \rangle$$

est de type positif. Si elle est continue, il résulte du théorème de Stone que

$$U_h = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(2 i\pi\lambda h)\, dE_\lambda,$$

où E_λ est une famille spectrale. Δ étant un intervalle, on introduit la *fonction spectrale locale* de la suite S :

$$Y(\Delta) = \int_\Delta d(E_\lambda x_0).$$

C'est une fonction additive de Δ. $\sigma(\lambda) = \| E_\lambda x_0 \|^2$ est la *fonction spectrale moyenne* (ou énergétique). On vérifie les formules

$$\langle Y(\Delta), Y(\Delta') \rangle = \int_{\Delta \cap \Delta'} d\sigma(\lambda), \qquad \gamma(h) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(2 i\pi\lambda h)\, d\sigma(\lambda).$$

Enfin, x_h admet la représentation

$$x_h = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(2 i\pi\lambda h)\, Y(d\lambda).$$

Si les x_h constituent une suite orthogonale, c'est-à-dire si $\langle x_h, x_k \rangle = 0$ pour $h \neq k$, cette suite est stationnaire. Si h prend toutes les valeurs réelles, $\gamma(h)$ n'est pas continue. Si h est un nombre entier, on a

$$\gamma(h) = \int_0^1 e^{2i\pi h\lambda}\, d\lambda.$$

L'application de ces résultats au cas où $\mathcal{H}$ est un espace L^2 est classique. x_h devient une fonction aléatoire stationnaire d'ordre 2, $Y(\Delta)$ une fonction spectrale aléatoire.

Application aux P-*fonctions*. — L'espace P des fonctions complexes $x(t)$ telles que

$$\mathfrak{M}|x|^2 = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} |x(t)|^2\, dt$$

existe n'est pas un espace vectoriel ([2]). Mais il contient des sous-espaces qui sont des espaces de Hilbert, auxquels s'appliquent les résultats généraux dans $\mathcal{H}$. S devient une suite de P-fonctions $x_h(t)$ comparables, $Y(\Delta)$ une P-fonction $Y(t, \Delta)$ appartenant à la fermeture $\mathcal{H}_S$ de S. Le produit scalaire $\langle x, y \rangle$ est la moyenne $\mathfrak{M}[x(t)\,\bar{y}(t)]$. On a, en particulier.

$$\mathfrak{M}[\bar{Y}(t, \Delta)\, Y(t, \Delta')] = \int_{\Delta \cap \Delta'} d\sigma(\lambda), \qquad \gamma(h) = \mathfrak{M}\,\bar{x}_0(t)\, x_h(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(2i\pi\lambda h)\, d\sigma(\lambda).$$

Exemples. — 1. Supposons que $x(t)$ soit comparable à toutes ses translatées $x(t+h)$ et posons

$$U_h x(t) = x(t+h)$$

Il existe une P-fonction Y, comparable aux $x(t+h)$, telle que

$$x(t+h) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(2i\pi\lambda h)\, Y(t, d\lambda),$$

$Y(t, \Delta)$ est la fonction spectrale associée aux translations. On peut en donner ([2]) une définition directe ne faisant pas intervenir explicitement le groupe U_h.

2. On peut facilement construire une suite $x_n(t)$ de fonctions pseudo-aléatoires orthogonales. Par exemple, $x_n(t) = \exp[2i\pi\, A\, (\hat{t})^n]$, où A est un nombre irrationnel, et où $\hat{t}$ désigne la partie entière de t.

Si l'on complète la suite en posant $x_{-n} = \bar{x}_n$, une même fonction admet deux représentations distinctes, suivant qu'on la classe dans la suite des $x_n(t)$ (n variable), ou dans celle de ses translatées $x_n(t+h)$ (n fixé) :

$$x_n(t) = \int_0^1 \exp(2i\pi\lambda n)\, Y(t, d\lambda); \qquad x_n(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(2i\pi\lambda h)\, Y_n(t, d\lambda).$$

$Y(t, \Delta)$ et $Y_n(t, \Delta)$ sont deux fonctions spectrales telles que

$$\|Y(t, d\lambda)\|^2 = d\lambda, \qquad \|Y_n(t, d\lambda)\|^2 = \sigma'(\lambda)\, d\lambda;$$

avec

$$\sigma'(\lambda) = \int_{-1}^{1} (1 - |h|) \exp(-2i\pi\lambda h)\, dh = \frac{\sin^2 \pi\lambda}{\pi^2 \lambda^2}.$$

Espaces de fonctions comparables. — Soit $x_n(t)$ un ensemble dénombrable de P-fonctions comparables, définissant un espace de Hilbert $\mathcal{H}$. On peut représenter les $x_n(t)$ comme combinaisons linéaires finies de fonctions $y_k(t)$ orthonormées, avec $y_0 = x_0$. Les y_k étant une suite stationnaire, il existe un opérateur unitaire U tel que

$$y_k = U^k y_0.$$

On a alors $x_n(t) = A_n y_0(t) = A_n x_0(t)$, où A_n est un opérateur normal sur $\mathcal{H}$, représenté par un polynome en U. Les éléments d'un ensemble de P-fonctions comparables se déduisent de l'un d'entre eux par applications d'opérateurs normaux qui commutent deux à deux, et qui ont tous la même famille spectrale. La moyenne du produit $x_n(t)\, \bar{x}_0(t)$ est identique au produit scalaire $\langle A_n x_0, x_0 \rangle$.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) J. L. Doob, *Stochastic Processes*, Wiley, 1953.

(2) J. Bass, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3072 et 255, 1962, p. 2353.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Un théorème de convergence pour le procédé d'extrapolation de Richardson.* Note (*) de M. **Pierre-Jean Laurent**, présentée par M. Jean Leray.

Ce théorème donne une condition sur les abcisses du procédé de Richardson, nécessaire et suffisante pour que celui-ci converge dans tous les cas d'utilisation.

Soit $\{x_k\}$ une suite convergente vers o d'abscisses strictement décroissantes de $[0, \Omega]$. φ étant une fonction numérique définie sur $[0, \Omega]$, on appellera L_n le procédé d'extrapolation destiné à fournir une valeur approchée de $\varphi(0)$

$$L_n(\varphi) = \sum_{k=1}^{n} A_k^n \varphi(x_k), \qquad \text{avec} \quad L_n(P_{n-1}) = P_{n-1}(0)$$

pour tout polynome de degré $n-1$. Considérons une suite $u = \{u_k\}$ convergente, de limite u_∞. Dans la plupart des cas qui nous intéressent, u_n sera la solution obtenue en résolvant une équation fonctionnelle après l'avoir discrétisée avec un pas F/n. Soit φ une fonction telle que $\varphi(F/n) = u_n$, $\varphi(0) = u_\infty$ et soit $\{k_i\}$ une suite d'entiers strictement croissants; on peut appliquer le procédé L_n sur les $x_i = F/k_i$ pour trouver la limite de la suite u :

$$L_n(\varphi) = L_n(u) = \sum_{j=1}^{n} A_j^n u_{k_j}.$$

L'idée de base de cet accélérateur de convergence a été trouvée par Richardson ([1]). Cette méthode est efficace s'il existe une telle fonction φ dont les premières dérivées en o existent. C'est souvent le cas en pratique mais il est en général difficile de le prouver. Il semble donc raisonnable d'exiger d'un accélérateur de convergence qu'il converge encore dans le cas minimum, c'est-à-dire lorsque φ est seulement continue à droite en $x = 0$. Par ailleurs, l'obtention des u_n devient souvent très coûteuse quand n augmente : on peut donc penser à faire croître les k_i aussi lentement que possible. Le théorème suivant montre qu'une progression trop lente n'est pas acceptable :

Théorème. — *Les abscisses x_k et le procédé L_n étant définis comme précédemment, une condition nécessaire et suffisante pour qu'on ait $\lim_{n\to\infty} L_n(G) = G(0)$ pour toute fonction G continue à droite en $x = 0$ est qu'il existe un nombre $\alpha > 1$ tel que $x_h/x_{h+1} \geq \alpha$ pour tout h. C'est ce que nous appellerons la condition (α).*

Pour un procédé d'extrapolation plus général, on a :

Théorème. — *φ étant une fonction numérique définie sur $[0, \Omega]$, strictement croissante et continue à droite en o, φ^n la fonction telle que*

$$\varphi^n(x) \equiv [\varphi(x)]^n \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots),$$

Λ_n *le procédé d'extrapolation* $\Lambda_n(\varphi) = \sum_{k=1}^{n} \alpha_k^n \varphi(x_k)$ *tel que* $\Lambda_n(\Pi_{n-1}) = \Pi_{n-1}(0)$ *pour tout polynome de la forme* $a_{n-1}\varphi^{n-1} + \ldots + a_0\varphi^0$, *une condition nécessaire et suffisante pour qu'on ait* $\lim_{n\to\infty} \Lambda_n(G) = G(0)$ *pour toute fonction* G *continue à droite en* $x = 0$ *est qu'il existe un nombre* $\alpha > 1$ *tel que*

$$\frac{\varphi(0) - \varphi(x_h)}{\varphi(0) - \varphi(x_{h+1})} \geqq \alpha \qquad \textit{pour tout } h.$$

On peut raisonner en fait sur la suite convergente $g = \{ G(x_k) \}$. Appelons S l'espace de Banach des suites convergentes $\left(\| g \| = \sup_k | g_k |\right)$, ψ^i l'élément de S tel que $\psi^i_j = \varphi^i(x_j)$ et A l'ensemble des éléments de S qui sont des combinaisons linéaires de ψ^i. On montre que A est dense dans S (Stone-Weierstrass). L'application Λ_n de S dans R $\left(\Lambda_n(g) = \sum_{k=1}^{n} \alpha_k^n g_k\right)$ est une fonctionnelle linéaire continue de norme $\| \Lambda_n \| = \sum_{k=1}^{n} | \alpha_k^n |$. On note Λ la fonctionnelle linéaire continue définie par $\Lambda(g) = \lim_{k\to\infty} g_k$. On utilise le théorème :

Une condition nécessaire et suffisante pour qu'on ait $\lim_{n\to\infty} \Lambda_n(g) = \Lambda(g)$ *pour tout* $g \in S$ *est que :*

1° $\lim_{n\to\infty} \Lambda_n(f) = \Lambda(f)$ *pour tout* $f \in A$;

2° *il existe* M *tel que* $\| \Lambda_n \| < M$ *pour tout* n [(2), (3)].

Condition suffisante. — Supposons la propriété (α) vérifiée :

a.
$$\alpha_n^n = \prod_{i=1}^{n-1} \frac{1}{1 - \dfrac{\varphi(0) - \varphi(x_n)}{\varphi(0) - \varphi(x_i)}}.$$

Posons $\beta = 1/\alpha$ ($\beta < 1$); on a :

$$\alpha_n^n \leqq \prod_{k=1}^{n-1} \frac{1}{1 - \beta^k} = p_n$$

qui converge en croissant vers p, donc $\alpha_n^n < p$ pour tout n.

b. Tous les coefficients α_i^n sont bornés :

$$\alpha_n^{n+j} = \frac{1}{1 - \dfrac{\varphi(0) - \varphi(x_n)}{\varphi(0) - \varphi(x_{n+j})}} \cdots \frac{1}{1 - \dfrac{\varphi(0) - \varphi(x_n)}{\varphi(0) - \varphi(x_{n+2})}} \; \frac{1}{1 - \dfrac{\varphi(0) - \varphi(x_n)}{\varphi(0) - \varphi(x_{n+1})}} \, \alpha_n^n.$$

Les facteurs multiplicatifs sont bornés par $s = 1/(\alpha - 1)$. Il y en a au plus un nombre l (dépendant de α et δ seulement) qui sont $\geqq \delta$ ($\delta < 1$). On a donc $| \alpha_n^{n+j} | \leqq s^l \times p = E$.

c. Étant donné un nombre $\tau < 1$ on peut lui associer χ entier tel que $|\alpha_i^{m+\chi}| < \tau |\alpha_i^m|$ pour tout i et tout m.

$$d.\quad \sum_{k=1}^{n} |\alpha_k^n|_h = \sum_{k=1}^{n-\chi\,\text{entier}\,\frac{n}{\chi}} + \ldots + \sum_{k=n-2\chi+1}^{n-\chi} + \sum_{k=n-\chi+1}^{n} \leqq \chi \mathrm{E} \left\{ \tau^{\text{entier}\,\frac{n}{\chi}} + \ldots + \tau^2 + \tau + 1 \right\},$$

donc

$$\| \Lambda_n \| = \sum_{k=1}^{n} |\alpha_k^n| < \frac{\chi \mathrm{E}}{1-\tau} = \mathrm{M} \qquad \text{pour tout } n.$$

Condition nécessaire. — Si la propriété (α) n'est pas vérifiée, les quantités $\sum_{k=1}^{n} |\alpha_k^n|$ ne sont pas bornées par un nombre M indépendant de n. En effet, tous les facteurs dans l'expression de α_n^n sont > 1; il suffit que l'un d'eux ne soit pas borné pour que α_n^n et $\sum_{k=1}^{n} |\alpha_k^n|$ ne le soient pas. Or pour tout $\mathrm{W} > 1$ on peut trouver n tel que

$$\frac{\varphi(0) - \varphi(x_n)}{\varphi(0) - \varphi(x_{n-1})} > 1 - \frac{1}{\mathrm{W}}, \qquad \text{donc} \quad \frac{1}{1 - \dfrac{\varphi(0) - \varphi(x_n)}{\varphi(0) - \varphi(x_{n-1})}} > \mathrm{W}.$$

Remarques. — Pour obtenir les k_i on choisit $\alpha > 1$ et l'on prend $k_{i+1} = \text{entier}(\alpha k_i) + 1$. Un α trop voisin de 1 conduit à de grands $|\alpha_j^n|$, ce qui augmente les erreurs d'arrondi et rend la méthode moins stable. Si $\varphi(x) \equiv x^2$ on a un procédé M_n à utiliser quand $\varphi^{(n)}(0) = 0$ pour n impair. Le poids le plus fort est attaché à l'abscisse la plus proche de 0, pour le procédé L_n si $\alpha \geqq 2$, pour le procédé M_n si $\alpha \geqq \sqrt{2}$.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) L. F. Richardson, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 226, 1927, p. 299-361.

(2) J. Favard, *Cours d'analyse*, 2, 1960, p. 40.

(3) E. Hille et R. S. Phillips, *Functional Analysis and Semi-groups*, 1957, p. 41.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Un procédé récurrent de calcul de la solution des problèmes aux limites variationnels elliptiques, linéaires, sous-forme d'un développement en série.* Note (*) de M. **Jean-Claude Miellou**, transmise par M. Jean Leray.

Généralisation du procédé d'orthogonalisation de Schmidt à une classe de formes bilinéaires non symétriques, application à la résolution des problèmes aux limites variationnels elliptiques, linéaires, par la méthode de Galerkin.

Soit V un espace de Hilbert par rapport au corps des réels le produit scalaire est noté $((u, v))$; la norme associée est

$$\| v \| = +\sqrt{((v, v))},$$

soit $a(u, v)$ une application de $V \times V$ dans R.

a. Bilinéaire et bicontinue

$$(1\,a) \qquad | a(u, v) | \leqq C_1 \| u \| . \| v \|;$$

b. Vérifiant

$$(1\,b) \qquad a(v, v) \geqq \alpha \| v \|^2.$$

[Si, de plus, $a(u, v)$ est symétrique : $a(u, v) = a(v, u)$; alors $a(u, v)$ est un produit scalaire sur V.]

Définition. — Nous dirons qu'une base e_i $(i \in N)$, de V est semi-orthogonale à gauche (resp. à droite) par rapport à la forme bilinéaire $a(u, v)$ si pour tout i, j; avec $i > j$ (resp. $i < j$), $a(e_i, e_j) = 0$.

Si, de plus, $a(e_i, e_i) = 1$ pour tout i, nous disons que la base e_i est semi-orthonormée.

Théorème (Généralisation du procédé d'orthogonalisation de Schmidt).— *Étant donné une base* W_i *de* V *il existe une base* e_i *de* V *semi-orthonormée à gauche par rapport à la forme bilinéaire* $a(u, v)$ *vérifiant l'inégalité* (1 *b*).

Démonstration. — Nous supposons les $W_i \neq 0$ et linéairement indépendants au besoin en enlevant certains éléments de cette base. On raisonne par récurrence :

Posons

$$e'_1 = W_1,$$
$$e'_2 = \lambda_{11} e'_1 + W_2,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$e'_{p+1} = \lambda_{1,p} e'_1 + \lambda_{2,p} e'_2 + \ldots + \lambda_{p,p} e'_p + W_{p+1},$$
$$a(e'_2, e'_1) = \lambda_{1,1} a(e'_1, e'_1) + a(W_2, e'_1) = 0,$$
$$a(e'_1, e'_1) = a(W_1, W_1) \geqq \alpha \| W_1 \|^2 > 0.$$

donc

$$\lambda_{11} = -\frac{a(W_2, e'_1)}{a(e'_1, e'_1)}.$$

Supposons maintenant la propriété vérifiée pout tout $i, j \leq p$, avec $i > j$. Cherchons les $\lambda_{k,p}$ tels que

$$a(e'_{p+1}, e'_k) = 0 \quad \text{pour tout } k \leq p.$$

On obtient un système linéaire triangulaire inférieur de p équations à p inconnues :

$$\begin{array}{ll}
\lambda_{1,p} a(e'_1, e'_1) & = -a(W_{p+1}, e'_1), \\
\lambda_{1,p} a(e'_1, e'_2) + \lambda_{2,p} a(e'_2, e'_2) & = -a(W_{p+1}, e'_k), \\
\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots & \dots\dots, \\
\lambda_{1,p} a(e'_1, e'_k) + \ldots + \lambda_{k,p} a(e'_k, e'_k) & = -a(W_{p+1}, e'_k), \\
\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots & \dots\dots, \\
\lambda_{1,p} a(e'_1, e'_p) + \ldots + \lambda_{p,p} a(e'_p, e'_p) & = -a(W_{p+1}, e'_p).
\end{array}$$

Les coefficients de la diagonale principale sont les $a(e'_k, e'_k)$ $(k \leq p)$. Or, les e'_k sont des combinaisons linéaires des W_h $(h \leq k)$; le coefficient de W_k étant 1. Par suite, les W'_k étant linéairement indépendants, on a $e'_k \neq 0$; donc

$$\| e'_k \| \neq 0$$

et, par l'inégalité (1 b),

$$a(e'_k, e'_k) \geq \alpha \| e'_k \|^2 > 0.$$

Donc la matrice du système linéaire à résoudre est non singulière. Nous prenons ensuite

$$e_i = \frac{e'_i}{\sqrt{a(e'_i, e'_i)}}.$$

Les e_i ainsi déterminés par récurrence constituent bien une base, car tout e_i est une combinaison linéaire de $W_1, W_2, \ldots, W_i$; et inversement W_i est une combinaison linéaire de $e_1, e_2, \ldots, e_i$.

Application. — Soit H un deuxième espace de Hilbert :

Si $u, v \in H$ leur produit scalaire est (u, v) et

$$|u| = +\sqrt{(u, u)}.$$

Nous supposerons $V \subset H$ algébriquement et topologiquement, donc

$$|u| \leq k \| u \|; \qquad k \in R_+, \quad \forall u \in V.$$

On suppose V dense dans H.

Problèmes aux limites variationnels elliptiques linéaires. — $a(u, v)$ vérifiant a et b, soit $f \in H$; on sait [1] qu'il existe u unique $\in V$ tel que

$$(V_r) \quad a(u, v) = (f, v), \quad \forall v \in V.$$

PROPOSITION. — *e_i étant une base semi-orthonormée à gauche, par rapport à la forme bilinéaire $a(u, v)$, la solution u du problème (V_r) s'obtient sous la*

forme d'une série infinie, en résolvant par récurrence un système infini triangulaire inférieur. La série tronquée formée par les n premiers termes est la solution u_n de la méthode de Galerkin de rang n.

Remarque. — Dans le cas symétrique $a(u, v)$ est un produit scalaire, et toutes les matrices envisagées deviennent diagonales.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) J.-L. Lions, *Équations différentielles opérationnelles et problèmes aux limites*, Springer-Verlag, Berlin, 1961, p. 9-13 et 212-215.

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Résolution numérique d'un problème différentiel particulier.* Note (*) de Mlle **Renée Lapeyre**, transmise par M. Léopold Escande.

On établit un algorithme mixte d'intégration numérique pour des équations différentielles du second ordre de type particulier.

On se propose de définir un algorithme de calcul permettant d'approcher sur un segment I de R une fonction numérique $y(x)$, solution de l'équation différentielle

$$(E) \qquad y''(x) = f(x)\, y(x)$$

satisfaisant aux conditions $y_0(x_0) = y_0$ et $y'_0(x_0) = y_0$, avec $x_0 \in I$.

Nous supposerons que sur I la fonction $f(x)$ est majorée par un nombre positif k, le second membre $f(x)\, y(x)$ est alors localement lipschitzien; nous admettrons également que $y_0(x)$ possède un développement de Taylor au voisinage de tout point $x_n \in I$ jusqu'à un ordre suffisamment élevé pour que le raisonnement soit valable.

Nous poserons $x_{n+1} = x_n + h$, h désignant une constante qui sera appelée pas d'intégration et nous supposerons que $x_{n+1} \in I$.

Enfin, nous désignerons respectivement par y_n, y'_n, y''_n, f_n, les valeurs numériques obtenues par le calcul pour $y_0(x_n)$, $y'_0(x_n)$, $f(x_n)$ et par $y_n(x)$ la courbe intégrale solution de E satisfaisant à $y_n(x_n) = y_n$ et $y'_n(x_n) = y'_n$.

La méthode que nous proposons consiste à déterminer d'abord une approximation y_{n+1} de $y_n(x_n + h)$ de la forme

$$(1) \qquad y_{n+1} = y_n + h y'_n + \frac{h^2}{2} \sum_{j=0}^{q-1} A_{qj}\, y''_{nj},$$

en considérant dans l'intervalle $[x_n x_{n+1}]$, $(q - 1)$ valeurs intermédiaires définies par

$$x_{ni} = x_n + \theta_i h \qquad (1 \leqq i \leqq q - 1),$$

$$y_{ni} = y_n + h\, \theta_i y'_n + \frac{h^2}{2} \sum_{j=0}^{i-1} A_{ij}\, y''_{nj},$$

avec

$$y''_{nj} = f_{nj}\, y_{nj},$$

puis une approximation y'_{n+1} de $y'_n(x_n + h)$ par une expression du type

$$(2) \qquad y'_{n+1} = \sum_{j=0}^{p} (B_j y'_{n-j} + h C_j y''_{n-j}) + h C_{-1} y''_{n+1}.$$

Les paramètres $\theta_i A_{ij}$ B_j et C_j seront déterminés de telle sorte que si

$$y_{n+1} - y_n(x_n + h) = O(h^{\alpha}),$$

on ait aussi

$$y'_{n+1} - y'_n(x_n + h) = O(h^{\beta}), \qquad \text{avec} \quad \beta \geqq \alpha.$$

On imposera également aux coefficients B_j et C_j d'assurer la stabilité de l'algorithme.

Nous avons pris ici comme formule (1) :

$$y_{n+1} = \left[1 + \frac{h^2}{2} f_n + \frac{h^2}{3} f_{n1}\left(1 + \frac{h^2}{8} f_n\right)\right] y_n + h\left(1 + \frac{h^2}{6} f_{n1}\right) y'_1$$

qui correspond aux valeurs suivantes des paramètres :

$$q = 3, \qquad \theta_1 = \theta_2 = \frac{1}{2},$$

$$A_{10} = 0, \qquad A_{20} = \frac{1}{2}, \qquad A_{21} = \frac{1}{2}, \qquad A_{30} = \frac{1}{3}, \qquad A_{31} = 0, \qquad A_{32} = \frac{2}{3}$$

et pour laquelle on a $\alpha = 5$.

Nous avons associé à (1) la formule (2) :

$$y'_{n+1} = y'_{n-1} + \frac{h}{3}(f_{n+1} y_{n+1} + 4 f_n y_n + f_{n-1} y_{n-1}).$$

Celle-ci permet de calculer y'_{n+1} avec une erreur d'ordre 5 en h (on a donc dans ce cas $\alpha = \beta = 5$). Enfin, les racines de l'équation caractéristique correspondantes étant en module inférieures à 1, l'algorithme est stable.

Pour justifier l'intérêt de la méthode, nous donnons un tableau de nombres où sont comparés successivement les résultats obtenus en appliquant une formule de type de Runge-Kutta à pas séparés [(1) + (1′)] :

$$(1') \quad y'_{n+1} = \left(1 + \frac{h^2}{3} f_{n1}\right) y'_n + \frac{h}{6}\left[f_n + 4 f_{n1}\left(1 + \frac{h^2}{8} f_n\right)\right] y_n + \frac{h}{6} f_{n+1} y_{n+1} \qquad (\beta = 4),$$

une formule du type pas liés suivant [(2) + (2′)] :

$$(2') \quad y_{n+1} = 4(8 + h^2 f_n) y_n - (31 + 2h^2 f_{n-1}) y_{n-1} - 16 h y'_n - 14 h y'_{n-1} \qquad (\alpha = 6)$$

qui est instable, et, enfin les formules mixtes proposées [(1) + (2′)].

L'exemple numérique traité est le suivant :

$$y''(x) = y(x), \qquad y_0(0) = y'_0(0) = 1 \implies y_0(x) = e^x.$$

Le pas h a été pris égal à 0,01 et $I = [0,5]$.

Nous avons posé.

$$\varepsilon(x_{n+1}) = [y(x_{n+1}) - y_{n+1}],$$
$$\varepsilon^*(x_{n+1}) = [y'(x_{n+1}) - y'_{n+1}].$$

		Formules		
x.	$y(x) = y'(x) = e^x$.	à pas séparés.	à pas liés.	mixtes.
1	2,718 281 828	$\varepsilon(1) = 10.10^{-9}$	$\varepsilon(1) = 976\,08.10^{37}$	$\varepsilon(1) = 0.10^{-9}$
......	....	$\varepsilon^*(1) = 26$ »	$\varepsilon^*(2) = 121\,83.10^{38}$	$\varepsilon^*(1) = 0$ »
2	7,389 056 098	$\varepsilon(2) = 77$ »	....	$\varepsilon(2) = 0$ »
......	....	$\varepsilon^*(2) = 127$ »	....	$\varepsilon^*(2) = 0$ »
3	20,085 536 921	$\varepsilon(3) = 345$ »	....	$\varepsilon(3) = 2$ »
......	....	$\varepsilon^*(3) = 486$ »	....	$\varepsilon^*(3) = 0$ »
4	54,598 150 026	$\varepsilon(4) = 1323$ »	....	$\varepsilon(4) = 6$ »
......	....	$\varepsilon^*(4) = 1700$ »	....	$\varepsilon^*(4) = 2$ »
5	148,413 159 108	$\varepsilon(5) = 4625$ »	....	$\varepsilon(5) = 20$ »
......	....	$\varepsilon^*(5) = 5650$ »	....	$\varepsilon^*(5) = 10$ »

(*) Séance du 4 février 1963.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Ensembles laplaciens de variables aléatoires et fonction brownienne définie dans l'espace de Hilbert.* Note (*) de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Paul Montel.

Dans la première partie de cette Note, il s'agit de théorèmes généraux très simples, mais qui semblent nouveaux. Le reste est un complément à une Note antérieure (1) dont nous conservons les notations.

1. Un *ensemble laplacien orthonormé* est un ensemble de variables aléatoires laplaciennes réduites (v.a.l.r.) indépendantes les unes des autres (notation : ξ_ρ, $\rho \in J$). Un *ensemble laplacien* est un ensemble de v.a.l. $X_\nu (\nu \in I)$ qui s'expriment linéairement en fonction des ξ_ρ d'un système laplacien orthonormé. Nous les supposerons semi-réduites. Donc

$$(1) \qquad X_\nu = \sum_{\rho \in J} a_{\nu,\rho} \xi_\rho \qquad \left[E(X_\nu^2) = \sum_{\rho \in J} a_{\nu,\rho}^2 < \infty \right].$$

de sorte que, même si J n'est pas dénombrable, il y a pour chaque ν au plus une infinité dénombrable de $a_{\nu,\rho}$ qui ne sont pas nuls.

Soit $\mathcal{E}$ un sous-ensemble quelconque de I. Si les $X_{\nu'}$ d'indices $\nu' \in \mathcal{E}$ sont connus, n'importe quel X_ν prend la *forme canonique*

$$(2) \qquad X_\nu = \mu(\nu \mid \mathcal{E}) + \sigma(\nu \mid \mathcal{E}) \xi,$$

ξ étant une v. a. l. r. indépendante des $X_{\nu'}$ connus, μ étant une fonction linéaire de ces $X_{\nu'}$, et σ étant un nombre certain $\geqq 0$. Cette propriété caractérise les systèmes laplaciens.

Si $\mathcal{E}' \subset \mathcal{E}$, $\sigma(\nu \mid \mathcal{E}') \geqq \sigma(\nu \mid \mathcal{E})$. $\mathcal{E}'$ est un sous-ensemble de $\mathcal{E}$, *minimisant* pour $\sigma(\nu)$, si $\sigma(\nu \mid \mathcal{E}') = \sigma(\nu \mid \mathcal{E})$. Une *suite minimisante* est une suite de sous-ensembles $\mathcal{E}_n$ tels que $\sigma(\nu \mid \mathcal{E}_n) \to \sigma(\nu \mid \mathcal{E})$ $(n \to \infty)$.

Théorème 1. — *Quelle que soit la puissance de l'ensemble infini $\mathcal{E}$, il existe toujours des sous-ensembles minimisants dénombrables, et des suites minimisantes composées d'ensembles finis.*

Théorème 2. — *Si $\mathcal{E}'$ est un sous-ensemble de $\mathcal{E}$ minimisant pour $\sigma(\nu)$, on a*

$$(3) \qquad \Pr\{\mu(\nu \mid \mathcal{E}') = \mu(\nu \mid \mathcal{E})\} = 1.$$

Si les $\mathcal{E}_n$ forment une suite minimisante, il y a convergence en moyenne quadratique de $\mu(\nu \mid \mathcal{E}_n)$ vers $\mu(\nu \mid \mathcal{E})$. Si de plus $\mathcal{E}_n \subset \mathcal{E}_{n+1}$ la convergence est presque sûre.

2. Soient Ω_1 et Ω_2 deux espaces euclidiens ou de Hilbert et Ω l'espace produit $\Omega_1 \times \Omega_2$. Une fonction $y = f(x)$ définie dans un ouvert $V \subset \Omega_1$ et à valeurs dans Ω_2 est *analytique* si ses composantes $y_\nu = f_\nu(x)$ sont

également analytiques (c'est-à-dire si en chaque point de V leurs séries de Taylor sont majorées par une même série convergente au moins dans une petite sphère) et si $\sum f_\nu^2(x)$ est analytique. La relation $y = f(x)$ définit alors dans Ω un élément s de *surface analytique*. La surface analytique complète s'obtient par la méthode connue du prolongement analytique. Naturellement l'orientation du plan Ω_1 varie au cours du prolongement; mais le nombre de ses dimensions, qui est celui de S, est constant. S'il est infini, S est une *hypersurface*.

Si un élément s de S est assez petit, on peut choisir un plan Ω_1 contenant n'importe quelle corde donnée OB de s et prendre OB pour axes des x_1, les autres axes Ox_n étant dans le plan tangent à s en O.

3. Soit X (A) la f. a. *laplacienne* définie dans Ω, à une constante près, par la formule

$$X(B) - X(A) = \xi\sqrt{r(A, B)}, \tag{4}$$

où $\xi = \xi(A, B)$ est une v. a. l. r.; $r(A, B)$ est la distance des points A et B.

THÉORÈME 3. — *Si la fonction* X (A) *est connue dans une portion ouverte* $\mathcal{E}$ *d'une hypersurface analytique* S, *elle est déterminée sur toute cette surface.*

Esquisse de la démonstration. — Il suffit évidemment de le démontrer dans le cas d'un des petits éléments s définis au nº 2, $\mathcal{E}$ n'étant qu'une partie de s. Soient $O \in \mathcal{E}$, $B \in s - \mathcal{E}$, B étant le point d'abscisse 2 R sur Ox_1. Soit A_n $(n > 1)$ le point de s dont la projection sur Ω_1 est définie par $x_1 = R(1 - \cos\theta)$, $x_n = R\sin\theta$ $(0 < \theta < \pi)$, les autres x_ν étant nuls. Les autres coordonnées $y_\nu = f_{n,\nu}(\theta)$ sont dans $(0, \pi)$ des fonctions également analytiques de θ. Elles forment donc un ensemble compact, et il existe une suite de valeurs n_p de n telle que, quel que soit ν, $f_{n_p,\nu}(\theta)$ ait pour p infini une limite $f(\theta)$. Dans ces conditions, la moyenne

$$\frac{1}{p}\sum_{h=1}^{p} X(A_{n_h})$$

a, pour p infini, une limite presque sûre M (θ) dont la covariance est analytique dans $(0, \pi) \times (0, \pi)$. Elle est donc presque sûrement analytique dans $(0, \pi)$, et, comme elle est connue pour π assez petit, sa limite $M(\pi) = X(B)$ est déterminée, C. Q. F. D.

4. Nous dirons qu'une surface S a la propriété $\mathfrak{A}$ si $\sigma(B \mid \mathcal{E})$ est nul sur S, $\mathcal{E}$ étant une portion ouverte quelconque de S. Une hypersurface définie par une ou plusieurs équations analytiques implicites peut être la réunion de plusieurs nappes. Dans ce cas, chaque nappe a cette propriété. Nous ne savons pas si l'ensemble de ces nappes l'a également. D'autre part le théorème 3 peut s'étendre à des hypersurfaces quasi analytiques. Il ne semble pas qu'il y ait d'autres hypersurfaces ayant la propriété $\mathfrak{A}$. Une surface à un nombre fini de dimensions ne l'a jamais.

Soit S′ la réunion d'hypersurfaces analytiques S dépendant d'une manière continue, et non analytique, de p paramètres ($p <$ nombre de dimensions des Ω_2). Si $\mathcal{E} \subset S$ est une portion ouverte de S′ ne recoupant que certaines de ces surfaces S, $\sigma(B \mid \mathcal{E})$ ne s'annule que sur la réunion de ces surfaces S, et sa fermeture. Le prolongement de la fonction X (A), supposée connue sur $\mathcal{E}$, est donc possible sur une partie de S′, mais pas sur toute cette surface.

Ces remarques n'épuisent pas l'énumération des cas où $\sigma(B \mid \mathcal{E})$ s'annule en des points n'appartenant pas à la fermeture de $\mathcal{E}$.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3962. Errata à cette Note : p. 3962, *au lieu de* est définie, *lire* est la f. a. laplacienne définie; p. 3964, 4e ligne, *au lieu de* $\sigma(B \mid \mathcal{E})$, *lire* $\sigma(B \mid \mathcal{E}_n)$; p. 3964, 9e ligne, *au lieu de* ε, *lire* $\mathcal{E}$.

ASTROPHYSIQUE. — *Séparation des composantes extraterrestre et atmosphérique de la lumière du ciel nocturne au pôle et en différents points du ciel.* Note (*) de M. **René Dumont**, transmise par M. Jean Dufay.

Les intensités absolues des deux principales composantes de la lumière du ciel nocturne dans la fenêtre 4 900-5 500 Å peuvent être déduites, pour un point quelconque du ciel, de plusieurs observations de ce point à des distances zénithales variées. Les intensités au pôle sont également calculables.

J'ai exposé dans une Note précédente [1] une méthode de réduction des observations photoélectriques de la lumière zodiacale, qui permet de tenir compte de la composante atmosphérique de la luminance observée. La qualité de cette méthode repose entièrement sur celle de son étalonnage. Ce dernier fait appel, comme nous l'avons dit, à plusieurs observations d'un même point du ciel à des distances zénithales très différentes. Chuvayev a d'ailleurs développé récemment et indépendamment un point de vue analogue [2].

Une série de mesures photoélectriques au télescope de 60 cm de l'Observatoire de Haute Provence a été consacrée en septembre et octobre 1962 à faire la preuve expérimentale de la validité de cette méthode. Ces mesures comprennent :

a. une soixantaine d'observations du pôle avec des filtres interférentiels admettant l'un la raie verte atmosphérique et l'autre le continuum vert + la composante extraterrestre. Les deux intensités montrent une étroite corrélation, tout à fait comparable à celle obtenue par Barbier [3], et présentant d'ailleurs comme elle une légère courbure. La dispersion des points, supérieure aux erreurs intrumentales possibles, est absolument indépendante des variations de la transparence atmosphérique, et doit être considérée comme intrinsèque;

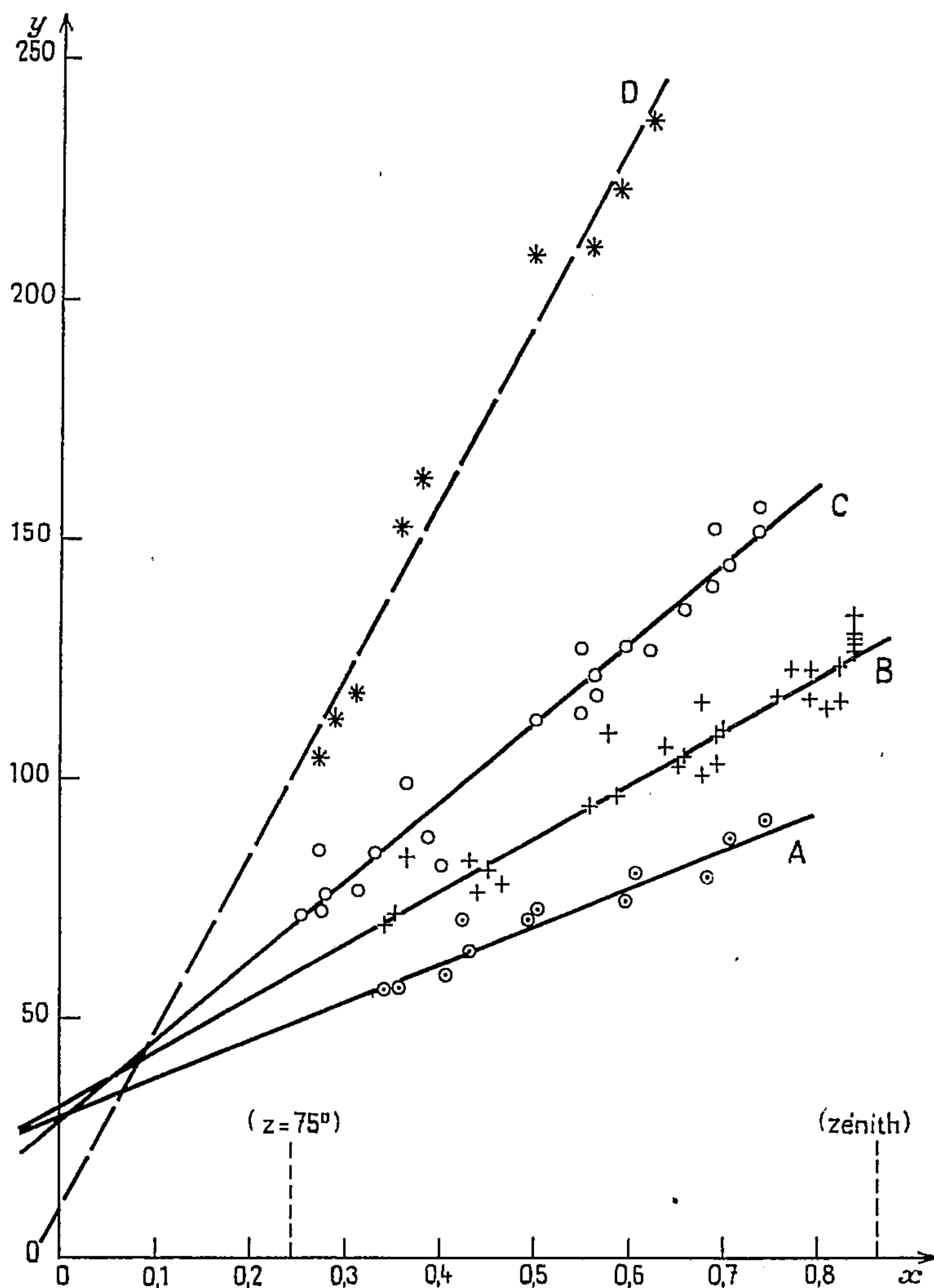
b. environ 70 observations de quatre points de la sphère céleste qui seront précisés plus loin, à des distances zénithales allant de 0 à 75°.

D'après l'expression de la lumière extraterrestre que j'ai donnée dans [1], chacun de ces quatre groupes d'observations peut être traité comme un système de n équations linéaires à deux inconnues, qui sont L_{ext} et l'ordonnée à l'origine β de la corrélation de base. On peut trouver diverses solutions graphiques d'un tel système. L'une d'elles consiste à porter en abscisses, avec les mêmes notations que dans [1], la quantité $x = e^{-\tau_1 \sec z}/\Phi_1(z) \sec \theta$, fonction de la distance zénithale z; en ordonnées, on portera

$$y = \frac{1}{\Phi_1(z) \sec \theta}\left[I - L_{ext\,diff}(z) - \alpha \frac{\Phi_1(z)}{\Phi_2(z)} Q_{5577}\right],$$

fonction de z et des deux déviations lues au point considéré. On a alors $y = L_{ext}\, x + \beta$, et les quatre groupes d'observations doivent se repré-

senter si la méthode est correcte par quatre droites concourantes sur l'axe Oy. L'ordonnée de leur intersection sera β ; la pente de chaque droite sera la lumière extraterrestre au point correspondant. Il est d'ailleurs parfaitement possible de modifier légèrement ces équations pour tenir compte de la faible courbure observée dans la corrélation au pôle.



La figure montre les résultats expérimentaux. A l'exception de la droite D, mal définie par le nombre insuffisant de ses points, l'intersection des droites est très satisfaisante. La dispersion des points ne doit pas surprendre : elle est de même nature que celle observée au pôle.

La valeur de β ainsi trouvée fixe l'intensité du continuum atmosphérique vert aux environs de 70 étoiles de 10ᵉ magnitude visuelle par degré carré, pour une intensité moyenne de la raie verte de l'ordre de 300 Rayleighs, le tout au zénith.

Au point A (pôle de l'écliptique) on trouve pour l'intensité de la lumière extraterrestre 83 étoiles. Au point B (dans Pégase, coordonnées écliptiques : $\beta = +34^{\circ}$ et $\lambda - \lambda_{\odot} \cong 180^{\circ}$), $L_{ext} = 118$ étoiles. En C (dans le Bélier, sur l'écliptique et à environ 150° du Soleil), $L_{ext} = 166$ étoiles. En D (dans les Gémeaux, sur l'écliptique et à 72° du Soleil), $L_{ext} = 334$ étoiles. On en déduit, pour le pôle, 106 étoiles. Tous ces nombres sont fort proches de ceux que j'avais obtenus en octobre 1961, avec des mesures d'étalonnage beaucoup moins complètes.

La possibilité de séparer les deux principales composantes de la lumière du fond du ciel, et d'obtenir les intensités absolues de chacune d'elles, paraît donc bien établie.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) R. Dumont, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4428.

(2) K. K. Chuvayev, *Soviet Astronomy*, 5, 1962, p. 526.

(3) D. Barbier et J. Glaume, *Ann. Géophys.*, 16, 1960, p. 56.

(*Observatoires de Bordeaux et de Haute Provence.*)

RELATIVITÉ. — *Restrictions imposées par la relativité au lagrangien de Mie.* Note (*) de M. **António Brotas**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons présenté une solution statique à symétrie sphérique des équations de Mie.

Nous sommes partis du lagrangien

(1) $$L = -\frac{1}{4}\varphi_{ij}\varphi^{ij} + f(A); \qquad A = \sqrt{\varphi_i\varphi^i}.$$

et nous avons alors été amené à résoudre l'équation

(2) $$\frac{1}{r^2}\partial_r\left(r^2\frac{\partial V}{\partial r}\right) = -f'(V); \qquad f'(V) = \frac{df(V)}{dV}.$$

Cette équation admet pour solution :

(3) $$V = \frac{k}{\sqrt{r^2 + a^2}} \qquad \text{dans le cas} \quad f(V) = -\frac{a^2}{2k^4}V^6.$$

Ce calcul nous a ainsi conduit à fixer une forme de la fonction $f(A)$ qui n'avait pas été précisée par Mie, sans savoir néanmoins si c'est la seule forme satisfaisante. Ne pouvant, à partir de l'équation (2), déterminer tous les lagrangiens compatibles avec des solutions statiques à symétrie sphérique satisfaisantes, nous avons dû prendre en considération un critère indirect suggéré par un théorème de Von Laue.

Cet auteur a, en effet, démontré que, dans le cas d'une particule statique, en utilisant un système de coordonnées de Lorentz ($g_{ij} = \eta_{ij}$) lié à la particule l'annulation des intégrales

(4) $$A^{kl} = \int_v T^{kl}\, dv,$$

étendues à tout l'espace tridimensionnel (T^{kl} étant les composantes du tenseur d'impulsion-énergie), exception faite de la composante T^{00}, est une condition nécessaire pour que le modèle de particule soit acceptable en Relativité. Cela ne traduit que les conditions nécessaires pour que l'énergie et la quantité de mouvement de la particule puissent se transformer comme les composantes d'un vecteur d'univers.

Le tenseur d'impulsion-énergie dans les théories du type de celle de Mie étant donné par ([2])

(5) $$\mathfrak{T}^i_k = \mathfrak{L}\,\delta^i_k - \mathfrak{F}^{li}\varphi_{ki} + \mathfrak{J}^i\varphi_k,$$

(6) $$\mathfrak{F}^{il} = \frac{\partial\mathfrak{L}}{\partial\varphi_{il}} - \frac{\partial\mathfrak{L}}{\partial\varphi_{li}} \qquad \text{et} \qquad \mathfrak{J}^i = -\frac{\partial\mathfrak{L}}{\partial\varphi_i}$$

pour une solution statique à symétrie sphérique correspondant au lagrangien (1) ($\varphi_{10} = E_x$; $\varphi_{20} = E_y$; $\varphi_{30} = E_z$ et $\varphi_0 = - V$) nous trouvons

$$A^{10} = A^{20} = A^{30} = A^{12} = A^{13} = 0 \tag{7}$$

et

$$A^{11} = \int \left(-\frac{E^2}{2} - f(V) + E_x^2 \right) dv = 4\pi \int_0^\infty r^2 \left(-\frac{E^2}{6} - f(V) \right) dr, \tag{8}$$

$$\int E^2 \, dv = 4\pi \left[r^2 V \frac{\partial V}{\partial r} \right]_0^\infty + 4\pi \int_0^\infty - V \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial V}{\partial r} \right) dr. \tag{9}$$

Pour des solutions V (r) ne présentant pas de valeurs infinies et qui tendent vers zéro comme $1/r$ à l'infini, le premier terme du deuxième membre de (9) est nul. D'après (2), nous pouvons alors écrire :

$$A^{11} = 4\pi \int_0^\infty r^2 \left[\frac{V f'(V)}{6} - f(V) \right] dr \tag{10}$$

et il en est de même pour A^{22} et A^{33}.

L'annulation de l'expression (10) est donc une condition nécessaire pour que le modèle de particule puisse être un modèle relativiste satisfaisant; ainsi, le théorème de Von Laue nous apporte une condition supplémentaire pour le choix des fonctions f (V).

Nous remarquerons que l'utilisation de ce critère ne présuppose pas nécessairement la connaissance de solutions V (r) pour un f (V) donné. Par exemple, dans le cas des fonctions homogènes [$f(V) = V f'(V)/n$, n étant le degré de f (V)], A^{11} devient

$$A^{11} = \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{n} \right) 4\pi \int_0^\infty r^2 V f'(V) \, dr. \tag{11}$$

Comme la masse propre de la particule est donnée par

$$m = \frac{4\pi}{c^2} \int_0^\infty r^2 \left[-\frac{V f'(V)}{2} + f(V) \right] dr = \frac{4\pi}{c^2} \left[\frac{1}{n} - \frac{1}{2} \right] \int_0^\infty r^2 V f'(V) \, dr, \tag{12}$$

il en résulte que le critère $A^{11} = 0$ n'est satisfait que par la seule fonction homogène $f(V) = c.V^6$. Ce raisonnement nous permet donc de déterminer directement la forme de la fonction f (V).

Enfin, nous voudrions insister sur le fait que, malgré l'invariance relativiste des équations de la théorie [puisque L est invariant quel que soit f (A)], des considérations relativistes, portant non sur les équations mais sur leurs solutions, apportent des restrictions à la forme du lagrangien.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) A. Brotas, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1871.

(2) M. Born, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 7, 1937, p. 155.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Potentiel nucléon-nucléon dû aux mésons* K *en théorie à interaction non locale.* Note (*) de M. **Pham Xuan Yem**, présentée par M. Louis de Broglie.

En calculant la matrice S à l'ordre 4 pour la diffusion élastique de deux nucléons dans un schéma d'interaction forte Λ — N non locale, on obtient un potentiel nucléaire qui est la somme d'un potentiel central, d'un potentiel tensoriel et de potentiels dépendant des couplages spin-orbite, spin-orbite quadratique et spin-spin. Ce dernier présente un cœur dur.

μ, M′ et M désignant respectivement les masses du méson K, du nucléon et du baryon Λ, $\vec{p}$ et $\vec{q}$ l'impulsion finale et l'impulsion initiale du nucléon et E son énergie $\left(E = \sqrt{|p|^2 + M'^2}\right)$

On pose

$$\vec{P} = \frac{1}{2}(\vec{p} + \vec{q}); \qquad \vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{P}; \qquad \vec{S} = \vec{\sigma}_1 + \vec{\sigma}_2; \qquad S_{12} = 3\frac{\vec{\sigma}_1 . \vec{r} . \vec{\sigma}_2 . \vec{r}}{|r|^2} - \vec{\sigma}_1 . \vec{\sigma}_2.$$

On considère l'hamiltonien d'interaction suivant, en théorie non locale d'Heitler-Arnous :

$$\mathcal{H}(x) = G \int dx'\, dx''\, dx''' \left[\overline{\psi}_N(x')\, \gamma_5 \psi_\Lambda(x'')\, \varphi_K(x''') - \overline{\psi}_\Lambda(x')\, \gamma_5\, \psi_N(x'')\, \varphi_K^*(x''') \right] F(x - x', x - x'', x - x''')$$

et l'on calcule

$$S_4 = \left\langle \text{final} \left| \frac{(-i)^4}{4!} \int dx_1\, dx_2\, dx_3\, dx_4\, \mathfrak{T}\left[\mathcal{H}(x_1) \ldots \mathcal{H}(x_4)\right] \right| \text{initial} \right\rangle,$$

d'après les techniques de la théorie des champs.

Pour pouvoir dégager la notion de potentiel nucléaire V à partir de S_4, on considère le modèle d'interaction entre deux nucléons :

$$H(t) = \int_{x_0 = y_0 = t} d\vec{x}\, d\vec{y}\, \psi_{N_1}^*(x)\, \psi_{N_2}^*(y)\, V\left(\overline{\vec{x} - \vec{y}}, \vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2, \vec{P}, E\right) \psi_{N_1}(x)\, \psi_{N_2}(y)$$

et l'on calcule

$$T = \left\langle \text{final} \left| -i \int H(t)\, dt \right| \text{initial} \right\rangle.$$

En identifiant S_4 à T, on obtient

$$V\left(\vec{r}, \vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2, \vec{P}, E\right) = -\frac{G_4}{(2\pi)^5} \left(\frac{E + M'}{4E}\right)^2 \int d\vec{k}\, e^{-i\vec{k}.\vec{r}} f(|k|^2, x, y, z) \times \iiint_0^1 x^2 y\, dx\, dy\, dz \left[O_1 + O_2 + O_3 + O_4\right],$$

où $f(|k|^2, x, y; z)$ désigne le facteur de forme dans l'espace des impulsions.

Les variables auxiliaires x, y, z sont introduites pour faciliter l'intégration sur les états intermédiaires (méthode de Feynman) :

$$O_1 = \frac{5A^2}{C^2} - \frac{1}{C},$$

$$O_2 = i\vec{S}.\vec{k} \wedge \vec{P}\left(\frac{5AB}{C^2} + \frac{1}{2C}\right),$$

$$O_3 = \left(i\vec{\sigma}_1.\vec{k} \wedge \vec{P}\right)\left(\vec{\sigma}_2.\vec{k} \wedge \vec{P}\right)\left(\frac{5B^2}{C^2} - \frac{1}{2C}\right),$$

$$O_4 = -\frac{3}{2(E+M)^2}\vec{\sigma}_1.\vec{k}.\vec{\sigma}_2.\vec{k}\frac{1}{C},$$

avec

$$A = M' - M - M'xy - 2xyz(E - M') + \frac{M' - M - M'xy + 2xyz(E + M')}{(E + M')^2}\left(P^2 - \frac{k^2}{4}\right),$$

$$B = \frac{M' - M - M'xy + 2xyz(E + M')}{(E + M)^2},$$

$$C = k^2x^2y^2z(1 - z) + 4P^2x(1 - x)(1 - y) + M'^2x^2y^2 + xy(M^2 - M'^2 - \mu^2) + \mu^2.$$

On voit que $V\left(\vec{r}, \vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2, \vec{P}, E\right)$ est une intégrale sextuple. Si nous faisons les approximations suivantes, qui sont valables pour des nucléons dont l'énergie n'est pas très grande, alors les intégrales en $\vec{k}$, x, y, z se ramènent en une seule intégrale, qui peut être évaluée numériquement.

Approximations :

$$M' \underset{\neq}{=} M, \qquad \text{mais} \quad M'^2 \neq M^2,$$

$$\frac{|P|^2}{(E + M')^2} \ll 1 \qquad \text{et} \qquad |P|^2 \ll 1,$$

mais aucune approximation sur $\left|\vec{P}\right|$.

Comme toutes les intégrales sur $\vec{k}$, x, y, z de O_1, O_2, O_3 sont convergentes, la présence du facteur de forme change peu le résultat, sauf pour O_4 qui contient la distribution $\delta(r)$ et qui représente un cœur dur.

Enfin, si nous négligeons le facteur de forme, nous trouvons

$$V\left(\vec{r}, \vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2, \vec{P}, E\right) = -\frac{G^4}{(2\pi)^3}\left(\frac{E+M}{4E}\right)^2\left[U_1 + \vec{L}.\vec{S}U_2 + \vec{\sigma}_1.\vec{L}.\vec{\sigma}_2.\vec{L}U_3 + \vec{\sigma}_1.\vec{\sigma}_2U_4 + S_{12}U_5\right],$$

où

$$U_1 = 5M'^2\rho g_2(\rho) - \left(5M'^2\rho + \frac{2}{\rho}\right)g_0(\rho),$$

$$U_2 = \left(\frac{8}{\rho^3} - \frac{5}{2\rho}\right)g_0(\rho) - \frac{8}{\rho^2}g'_0(\rho) - \frac{5}{2\rho}g_2(\rho),$$

$$U_3 = -\frac{32}{\rho^3}\left[g''_0(\rho) - \frac{3}{\rho}g'_0(\rho) + \frac{3}{\rho^2}g_0(\rho)\right],$$

$$U_4 = \frac{8}{(E + M')^2}\frac{g''_0}{\rho}(\rho) - \frac{4\pi}{(E + M)^2}\delta(\vec{r}),$$

$$U_5 = -\frac{\rho^2}{4(E + M)^2}U_3,$$

avec $\rho = 2r$ ($\hbar = c = 1$). $g_i(\rho)$ est la transformée de Hankel de la fonction $t^{1/2}/[\sqrt{t^2 - m^2}(\sqrt{t^2 - m^2} + n)]$:

$$g_i(\rho) = \frac{1}{\sqrt{\rho}} \int_m^\infty K_i(\rho t)(\rho t)^{\frac{1}{2}} \frac{t^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{t^2 - m^2}(\sqrt{t^2 - m^2} + n)} dt,$$

$$m^2 = M'^2 - \frac{\mu^2}{4}\left(1 - \frac{M^2 - M'^2}{\mu^2}\right),$$

$$n = \frac{\mu}{2}\left(1 - \frac{M^2 - M'^2}{\mu^2}\right).$$

K_i est la fonction de Bessel modifiée d'ordre i.

(*) Séance du 4 février 1963.

MÉTROLOGIE. — *Système d'asservissement d'une microbalance pour l'ultra-vide.* Note (*) de M. **Jean Gouault**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Un exposé du système d'asservissement d'une microbalance à fil de torsion en tungstène ([1]) et à compensation électronique est entrepris.

1. Description du servomécanisme. — La figure 1 donne le schéma du dispositif : S, source lumineuse; f, fente; c, collimateur; L, lentille; D. C., double cellule; C_1 et C_2, correcteurs de compensation; A, amplificateur symétrique à courant continu; M, moteur à courant induit variable et à excitation constante; ET, enroulement tachymétrique; P, potentiomètre.

La position horizontale du fléau est prise comme position de référence. Lorsque le fléau dévie par suite d'un dépôt se formant sur le plateau, le servomécanisme réagit en délivrant une tension V. La force électrostatique qui en résulte s'exerçant sur 6 tend à équilibrer le poids du dépôt qui se forme.

2. Fonctions de transfert opérationnelles intervenant dans le système dans le cas où l'on ne tient pas compte des correcteurs de compensation C_1 et C_2. — La figure 2 donne le diagramme fonctionnel du système d'asservissement. L'entrée demeurant constante, le système asservi fonctionne en *régulateur* ([2]). Appelons : J, le moment d'inertie du rotor par rapport à son axe de rotation; f', le coefficient d'amortissement du rotor; K_i, le couple moteur; $K_\omega\,(d\alpha/dt)$, la force électromotrice dans l'induit; α, l'angle de rotation; R, la résistance de l'induit; I, le moment d'inertie de la balance par rapport à son axe de rotation; f, le coefficient d'amortissement du fléau; $V + (dV/dv)$, les tensions délivrées par le potentiomètre et l'enroulement tachymétrique; x, le déplacement du spot; m, la masse qui se dépose.

a. Fonctions de transfert de l'ensemble détecteur-ampli-servomoteur potentiomètre. — On établit que

$$\text{(1)}\qquad B_{1(p)} = \frac{\mathcal{L}\,\Delta V}{\mathcal{L}\,\varepsilon} = \frac{k_1}{1 + T_1 p}\,\frac{\dfrac{1}{\gamma K_\omega}}{p\left(1 + \dfrac{T}{\gamma}\right)}\,k_3,$$

T_1, constante de temps de l'amplificateur; k_1 et k_3, coefficients d'amplification de l'amplificateur et du potentiomètre

$$\gamma = 1 + \frac{f'R}{K_i K_\omega}, \qquad T = \frac{JR}{K_i K_\omega}.$$

b. Fonction de transfert de la balance :

$$\text{(2)}\qquad \mathcal{L}x = B_{2(p)}[g l_1\,\mathcal{L}m + C_{(p)}\,\mathcal{L}\,\Delta V],$$

avec

$$B_{2(p)} = \frac{\frac{K_1}{k'}}{1 + \frac{f'}{k'}p + \frac{1}{k'}p^2}, \qquad C_{(p)} = k_2(1 + \lambda p),$$

K_1 et λ, coefficients d'amplification optique et tachymétrique,

$$k_2 = \frac{4\varepsilon_0 S(V_1 - V_2)}{e^2}, \qquad k' = k - Mga - \frac{4\varepsilon_0 S l^2 (V_1 - V_2)^2}{e^3}.$$

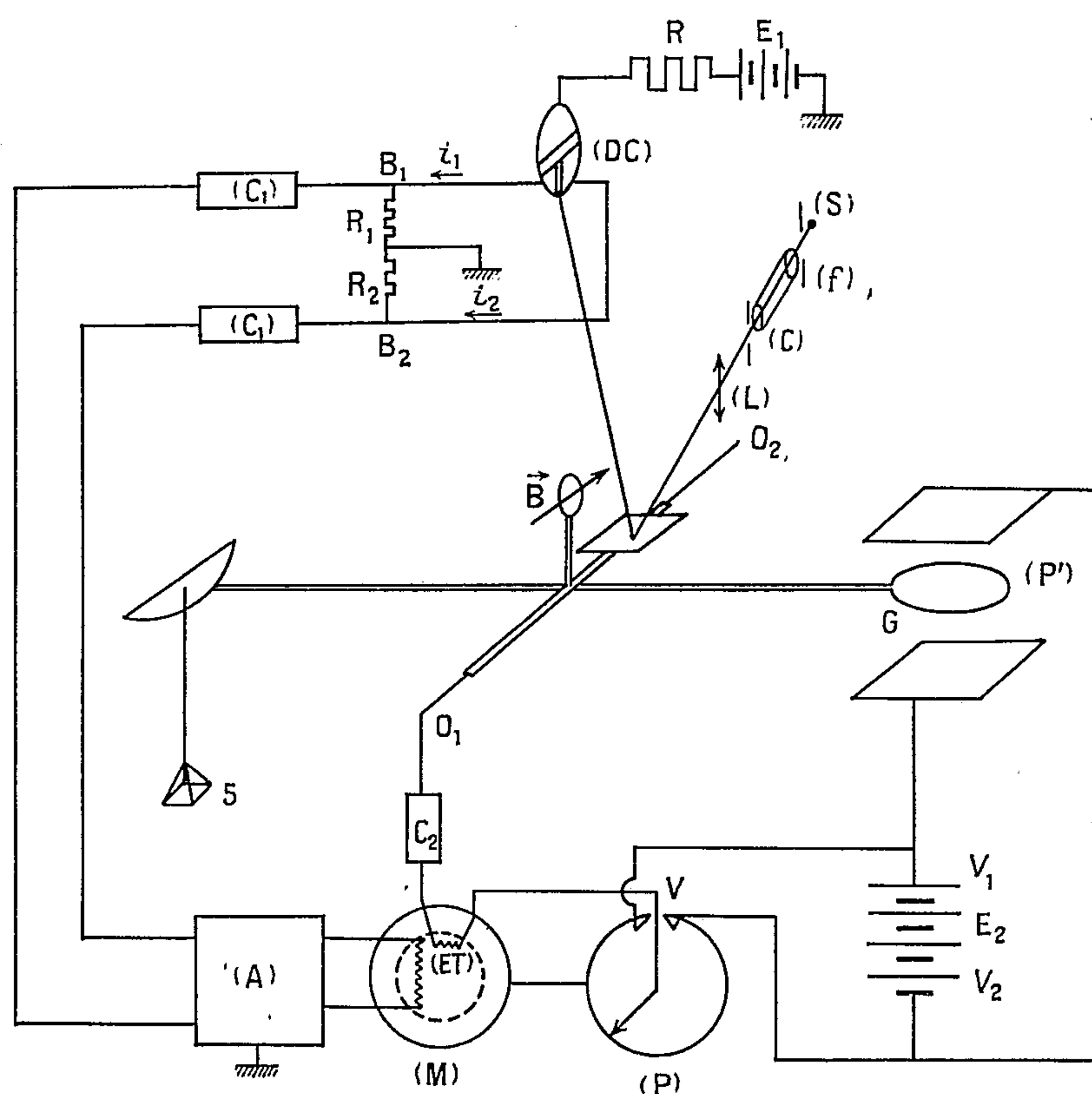


Fig. 1.

c. Relation entre V *et m, et x et m.* — Pratiquement il est important de savoir comment, à une masse m déposée brusquement ou à une masse m variant avec le temps (linéairement, par exemple), le système asservi répond par la valeur de V ou par le déplacement x du spot. Comme l'entrée est constante ($x_0 = 0$), le système fonctionne en régulateur

(3) $$\mathcal{L}\varepsilon = \mathcal{L}x_0 - \mathcal{L}x, \qquad \mathcal{L}x = -\mathcal{L}\varepsilon.$$

La comparaison des équations (1), (2) et (3) permet d'écrire

$$\mathcal{L}(\Delta V) = -\frac{B_{1(p)}B_{2(p)}}{1 + B_{1(p)}B_{2(p)}C_{(p)}} g l_1 \mathcal{L}m, \qquad \mathcal{L}x = \frac{B_{2(p)}}{1 + B_{1(p)}B_{2(p)}C_{(p)}} g l_1 \mathcal{L}m.$$

On remarque que, pour l'état statique (m constant) correspondant à $t = \infty$ ($p = 0$), les valeurs de x et ΔV sont

$$x = x_0 = 0, \qquad \Delta V_0 = -\frac{gl_1}{k_2} m = -\frac{gl_1 e^2}{4\varepsilon_0 S(V_1 - V_2)} m.$$

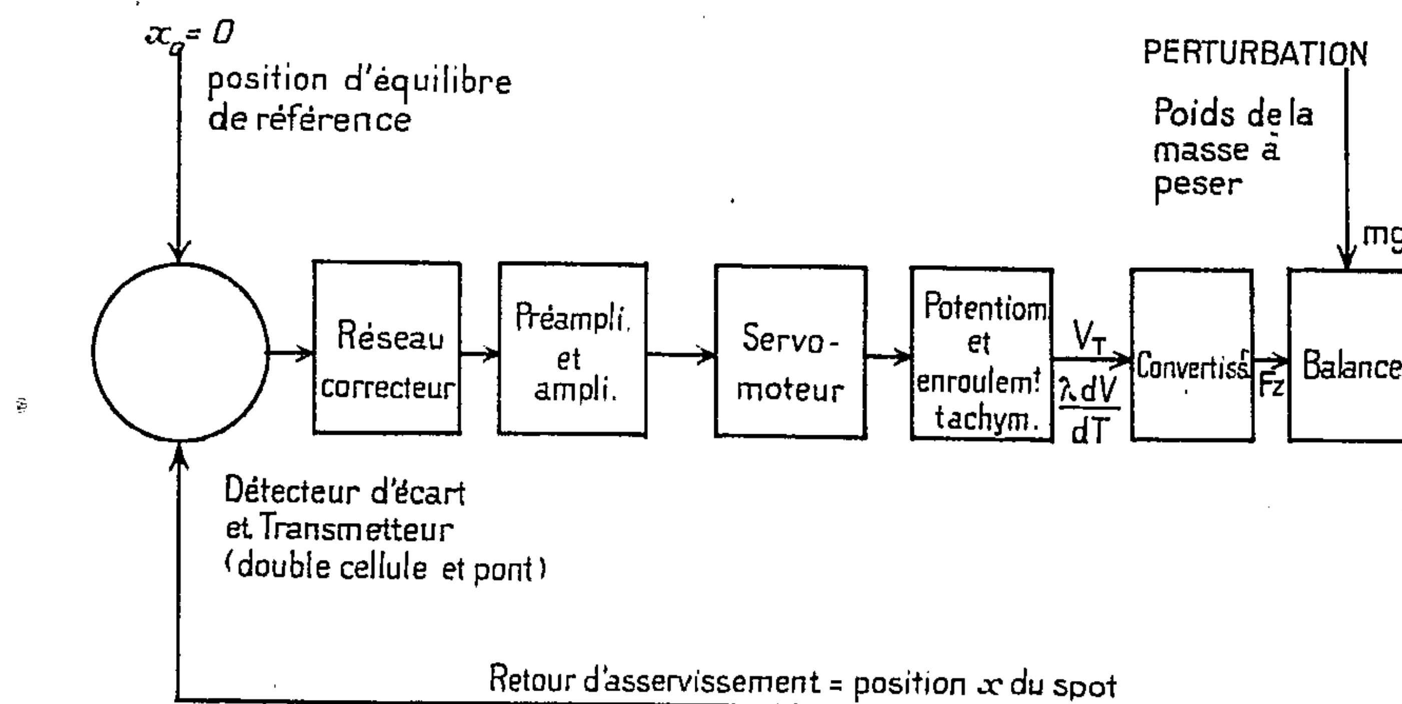


Fig. 2.

Si le système est stable, la réponse de ΔV ou de x à une perturbation m égale à un échelon [$m = m_0\, u(t)$] tend vers l'état statique avec un régime transitoire plus ou moins amorti.

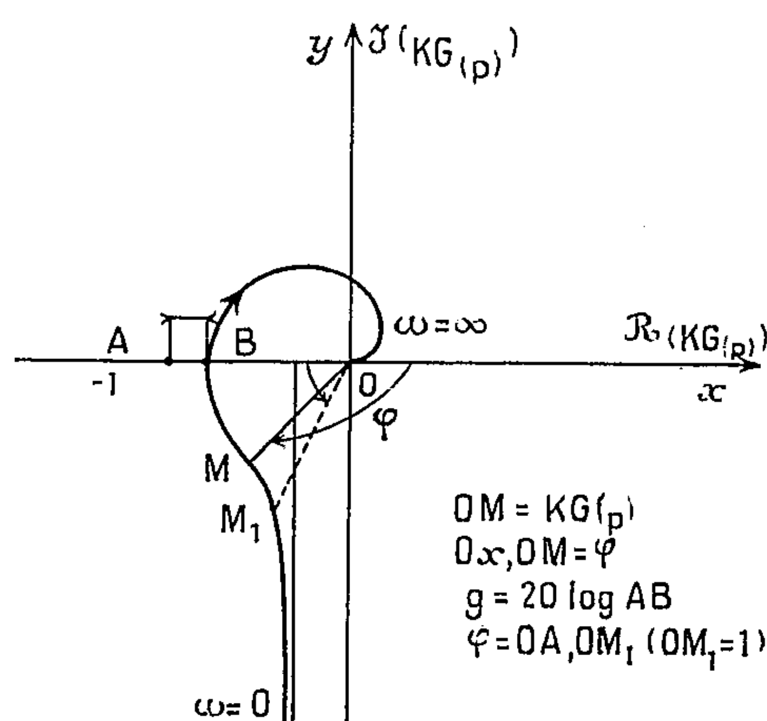


Fig. 3.

3. Étude de la stabilité. — Le système est stable si les racines de l'équation caractéristique : $1 + KG_{(p)} = 1 + B_{1(p)} B_{2(p)} C_{(p)}$ ont leur partie réelle négative.

L'utilisation du critère du revers mettant en jeu la représentation de $KG_{(p)}$ dans le diagramme de Nyquist nous permettra à partir des données expérimentales de trouver les conditions à remplir pour obtenir la stabilité. La fonction de transfert du système en boucle ouverte : $KG_{(p)}$ pourra être

relevée expérimentalement d'une façon globale; il suffira d'appliquer à une extrémité convenable d'une coupure un signal harmonique de fréquence variable et de mesurer pour chaque fréquence le gain et de déphasage du signal qu'on pourra prélever à l'autre extrémité de la coupure (coupure entre enroulement tachymétrique et balance) (*fig.* 3).

C'est en agissant sur les termes de K qu'on pourra réaliser les conditions les plus satisfaisantes d'emploi du système eu égard au cas envisagé (m varie en échelon unitaire ou en échelon de vitesse).

Remèdes à l'instabilité. — Une stabilité satisfaisante requiert les conditions suivantes : marge de gain : $g = 10$ à 15 dB; marge de phase : $\varphi = 45^{\circ}$.

Si l'on exclut la possibilité de réduire K, on est amené à procéder de la façon suivante :

a. augmenter le coefficient d'amortissement f' de la balance en augmentant l'intensité du champ d'induction B;

b. utiliser un correcteur (C_2) du type intégro-dérivateur dont on donnera aux résistances et capacités des valeurs judicieuses.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 378.

(2) BONAMY, *Servomécanismes*, Masson, Paris, 1957; BROIDA, *Automatisme, régulation automatique, servomécanismes*, Dunod, Paris; H. CHESNUT et R. MAYER, *Regulating systems design*, Wiley, New-York, 1951-1955; COLOMBANI, G. LEHMANN, J. LOEB, A. POMMELET et F. H. RAYMOND, *Analyse, synthèse et position actuelle de la question des servomécanismes*, Spes, Paris, 1949; TH. GAST, *Z. Inst.*, 68, 1960, p. 30; J. C. GILLE, P. DECAULNE et M. PELEGRIN, *Théorie et calculs des asservissements*, 1958; *Organes des systèmes asservis*, 1959; *Problèmes d'asservissements*, 1958, Dunod, Paris; GUILLIEN, *Électronique*, P. U. F., 1960; P. NASLIN, *Technologie et calculs pratiques des systèmes asservis*, Dunod, Paris, 1958.

(*Laboratoire des Couches minces, Faculté des Sciences de Rouen et Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen.*)

ACOUSTIQUE. — *Étude expérimentale du terme isotrope de la tension de radiation acoustique dans l'argon.* Note (*) de M. **Michel Mathiot**, transmise par M. Francis Perrin.

Les résultats des mesures du terme isotrope de la tension de radiation acoustique, effectuées dans l'argon, vérifient bien la formule théorique de Brillouin.

Nous avons réalisé un dispositif, conçu par R. Lucas et décrit dans une Note précédente ([1]), qui permet de mesurer l'élévation ΔP de la pression hydrostatique moyenne d'un gaz produite par une onde acoustique stationnaire plane.

ΔP, appelé « terme isotrope de la tension de radiation », est donné par la formule, établie par L. Brillouin :

$$\Delta P = W \frac{\gamma - 1}{2},$$

W, densité moyenne d'énergie de l'onde;
γ, rapport des chaleurs spécifiques C_p et C_v du gaz.

Il convient donc, pour vérifier cette relation, de s'assurer de la proportionnalité entre ΔP et W dans des gaz mono-, di- et triatomiques (c'est-à-dire pour des γ respectivement voisins de 5/3, 7/5 et 1,3).

Nous avons rendu compte des résultats obtenus dans l'air (diatomique) et le gaz carbonique (triatomique) et vu que l'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques du terme isotrope était inférieur à 10 %, donc faible, compte tenu des difficultés rencontrées (étalonnage du microphone, mesure d'une petite variation de pression).

Il nous reste alors à vérifier la formule de Brillouin pour un gaz monoatomique. Nous avons choisi l'argon en raison de sa masse moléculaire élevée (40) qui doit nous permettre d'obtenir des intensités sonores suffisantes.

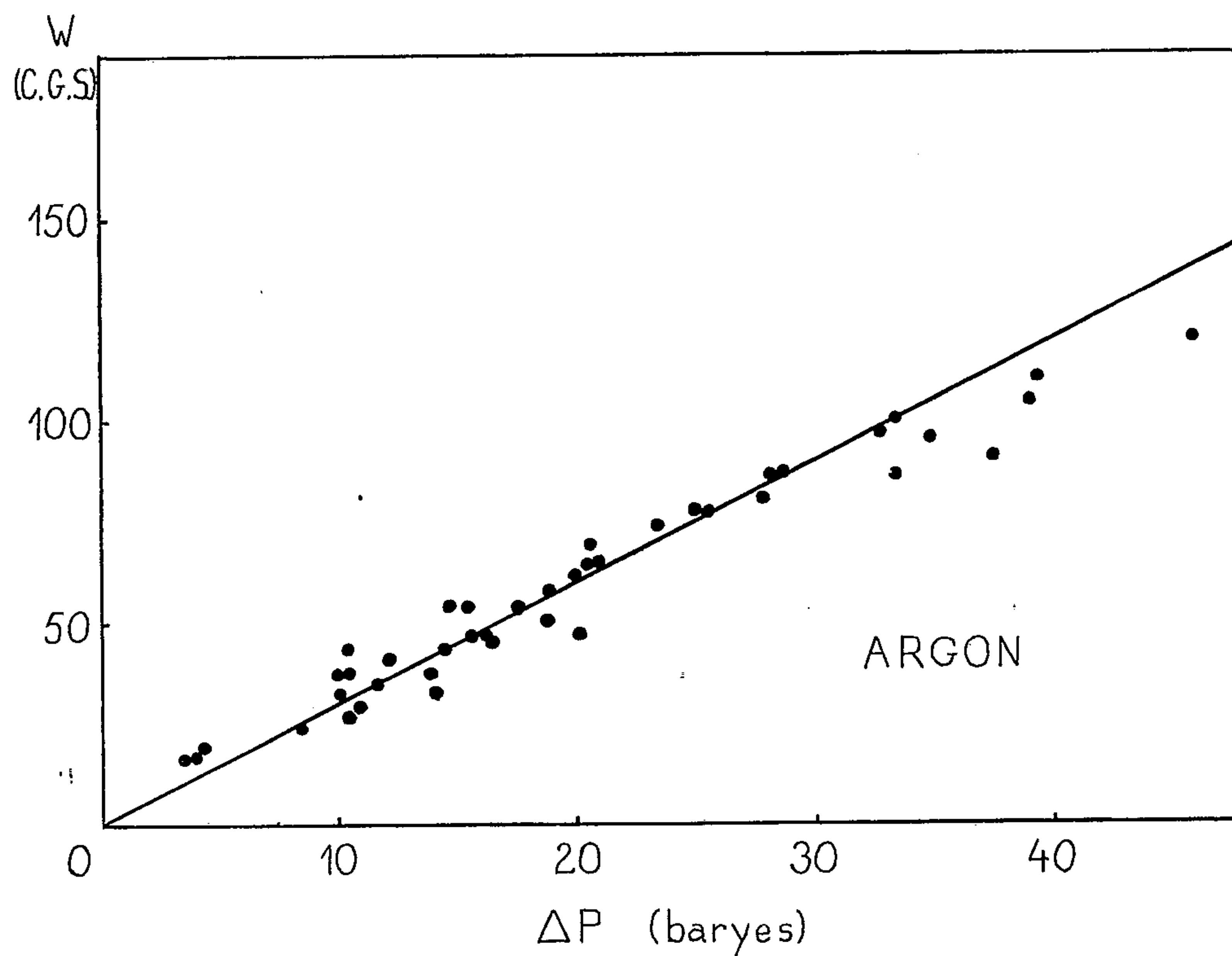
Résultats expérimentaux. — Nous avons mesuré le terme isotrope ΔP pour diverses valeurs de la densité d'énergie W, variant entre 16,7 et 120,6 C. G. S.; c'est-à-dire pour des intensités sonores variant entre 147,2 et 155,8 dB (référence : 10^{-16} W/cm^2).

Les résultats obtenus sont résumés sur la figure ci-après, où les ΔP ont été portés en abscisses et les W en ordonnées. La droite traduit la formule de Brillouin qui, pour l'argon ($\gamma = 1,667$), s'écrit :

$$\Delta P = 0,333\ W.$$

On constate que, comme pour l'air et le CO_2, les points expérimentaux sont dispersés mais qu'ils suivent néanmoins assez bien la droite théorique; la valeur moyenne du rapport $\Delta P/W$ étant égale à 0,320 et ne différant, par conséquent, que de 4 % de la valeur théorique 0,333.

Pour les W élevés (supérieurs à environ 100 C. G. S.), les ΔP mesurés sont systématiquement plus grands que les valeurs théoriques; ceci est vraisemblablement dû au fait qu'il faut, pour produire de telles densités d'énergie, fournir au haut-parleur une puissance électrique importante et les phénomènes thermiques qui se manifestent dans la bobine mobile ne sont plus négligeables.



Il est donc permis de conclure que la formule de Brillouin est bien vérifiée dans un gaz monoatomique, comme elle l'a été dans des gaz di- et triatomique.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) *Comptes rendus*, 255, 1961, p. 61.

(*Laboratoire de l'École Supérieure de Physique et de Chimie, Laboratoire de la Régie Nationale des Usines Renault et Laboratoire d'Acoustique du C. N. E. T.*).

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Diffraction des ondes électromagnétiques par un réseau à profil sinusoïdal.* Note (*) de MM. **Paul Bousquet** et **Roger Deleuil**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On établit les équations permettant le calcul des amplitudes complexes des ondes planes, ordinaires et évanescentes, diffractées par un réseau sinusoïdal. Ces équations s'appliquent quelles que soient la valeur de l'angle d'incidence et la nature (diélectrique ou métallique) de la substance constituant le réseau.

L'un de nous a récemment étudié la diffraction de la lumière par un réseau transparent à profil sinusoïdal, en incidence normale ([1]). Nous nous proposons, dans la présente Note, d'étendre cette étude au cas plus général d'un réseau tracé sur une substance quelconque, transparente ou absorbante, d'indice de réfraction complexe $n = \nu - j\varkappa$, et éclairé par une onde monochromatique plane, sous une incidence i également quelconque.

Nous utilisons le même système d'axes qu'en ([1]), c'est-à-dire que le plan xOy est le plan moyen du réseau; celui-ci, d'équation

$$z = a \cos 2\pi \frac{x}{c},$$

forme la surface de séparation entre le milieu 1, d'indice 1 et le milieu 2 d'indice n. Le sens positif de l'axe Oz est dirigé vers le milieu 2.

Soit $\vec{\mathcal{E}}^i = \vec{\mathrm{E}}^i e^{-jk(x \sin i + z \cos i)}$ le champ électrique de l'onde incidente (en posant $k = 2\pi/\lambda$ et en sous-entendant le facteur $e^{j\omega t}$).

Les champs diffractés dans chacun des deux milieux sont formés par la superposition d'une infinité d'ondes planes, dont les champs électriques ont pour expressions

$$(1) \qquad \begin{cases} \vec{\mathcal{E}}^r_m = \vec{\mathrm{E}}^r_m \, e^{-jk(u^r_m x + w^r_m z)} & \text{dans le milieu 1,} \\ \vec{\mathcal{E}}^t_m = \vec{\mathrm{E}}^t_m \, e^{-jk(u^t_m x + w^t_m z)} & \text{dans le milieu 2.} \end{cases}$$

Les champs magnétiques correspondants $\vec{\mathcal{H}}^r_m$ et $\vec{\mathcal{H}}^t_m$ ont des expressions analogues. Les orientations de ces plans d'onde sont données par les relations classiques

$$(2) \qquad u^r_m = \sin i + \frac{m\lambda}{c}, \qquad u^t_m = \sin i + \frac{m\lambda}{c}.$$

On a, d'autre part, entre les paramètres u et w, les relations

$$(u^r_m)^2 + (w^r_m)^2 = 1, \qquad (u^t_m)^2 + (w^t_m)^2 = n^2$$

valables dans tous les cas (ondes ordinaires ou évanescentes, indice réel ou complexe) et qui permettraient, pour chaque problème particulier, d'écrire l'expression explicite des champs.

Pour calculer les amplitudes des différents champs diffractés, il faut écrire les relations de passage sur la surface du dioptre. La forme de ces relations dépendant de la direction de polarisation de l'onde incidente, distinguons deux cas :

A. *Le champ électrique incident est parallèle aux sillons.* — Il en est de même, par raison de symétrie, pour les champs diffractés. En écrivant que la composante tangentielle du champ électrique et la composante tangentielle du champ magnétique sont continues à la traversée du dioptre on a les deux équations

$$(3)\qquad \mathcal{E}^i+\sum_{m=-\infty}^{+\infty}\mathcal{E}^r_m=\sum_{m=-\infty}^{+\infty}\mathcal{E}^t_m,$$

$$(4)\qquad \mathcal{H}^i_x-A\,\mathcal{H}^i_z+\sum_{m=-\infty}^{+\infty}[(\mathcal{H}^r_m)_x-A(\mathcal{H}^r_m)_z]=\sum_{m=-\infty}^{+\infty}[(\mathcal{H}^t_m)_x-A(\mathcal{H}^t_m)_z],$$

avec

$$A=\frac{2\pi a}{c}\sin\frac{2\pi x}{c},$$

$(\mathcal{H}^i)_x$, $(\mathcal{H}^i)_z$, ... désignant les composantes sur les axes Ox et Oz des différents champs magnétiques.

On peut dans (4) remplacer les composantes des champs magnétiques par leurs expressions en fonction des champs électriques correspondants, obtenues en projetant sur les axes la relation

$$\operatorname{rot}\vec{\mathcal{E}}=-\mu_0\frac{\partial\vec{\mathcal{H}}}{\partial t}.$$

En tenant compte de (3), (4) devient alors

$$(5)\qquad \cos i\,\mathcal{E}^i+\sum_{m=-\infty}^{+\infty}\left(w^r_m+A\frac{m\lambda}{c}\right)\mathcal{E}^r_m=\sum_{m=-\infty}^{+\infty}\left(w^t_m+A\frac{m\lambda}{c}\right)\mathcal{E}^t_m.$$

Les équations (3) et (5) peuvent être explicitées en y remplaçant $\mathcal{E}^i$, $\mathcal{E}^r_m$ et $\mathcal{E}^t_m$ par leurs expressions (1), dans lesquelles on fait $z=a\cos(2\pi\,x/c)$, et en donnant à u^r_m et u^t_m les valeurs (2).

Les deux membres de (3) et (5) sont alors des fonctions périodiques de x, de période c. En développant ces fonctions en série de Fourier et en identifiant les coefficients des termes de même fréquence ν dans les deux membres de chacune des relations (3) et (5), suivant le mode de calcul exposé en détail dans [1], on aboutit à deux systèmes d'équations linéaires permettant le calcul des amplitudes E^r_m et E^t_m des ondes diffractées.

Ces deux systèmes sont les suivants :

$$(6)\qquad \sum_{m=-\infty}^{+\infty} j^{-m}[J_{\nu+m}(kaw^t_m)E^t_m-J_{\nu+m}(kaw^r_m)E^r_m]=J_\nu(ka\cos i),$$

$$(7)\qquad \sum_{m=-\infty}^{+\infty} j^{-m}\left\{ w_m^t \left[1 + \frac{m(m+\nu)}{(w_m^t)^2}\,\frac{\lambda^2}{c^2}\right] J_{\nu+m}(ka w_m^t)\right\} E_m^t$$
$$- \sum_{m=-\infty}^{+\infty} j^{-m}\left\{ w_m^r \left[1 + \frac{m(m+\nu)}{(w_m^r)^2}\,\frac{\lambda^2}{c^2}\right] J_{\nu+m}(ka w_m^r)\right\} E_m^r = \cos i\, J_\nu(ka \cos i).$$

B. *Le champ magnétique incident est parallèle aux sillons.* — On écrit à nouveau que les composantes tangentielles des champs $\vec{\mathcal{E}}$ et $\vec{\mathcal{H}}$ sont continues à la surface du dioptre, ce qui conduit aux relations

$$(8)\qquad \mathcal{H}^i + \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \mathcal{H}_m^r = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \mathcal{H}_m^t,$$

$$(9)\qquad \mathcal{E}_x^i - A\mathcal{E}_z^i + \sum_{m=-\infty}^{+\infty} [(\mathcal{E}_m^r)_x - A(\mathcal{E}_m^r)_z] = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} [(\mathcal{E}_m^t)_x - A(\mathcal{E}_m^t)_z].$$

A l'aide de l'équation

$$\text{rot}\,\vec{\mathcal{H}} = \varepsilon \frac{\partial \vec{\mathcal{E}}}{\partial t}$$

et en tenant compte de (8), on remplace (9) par

$$(10)\qquad \cos i\, \mathcal{H}^i + \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left[w_m^r + A\frac{m\lambda}{c}\right] \mathcal{H}_m^r = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left\{ w_m^t + A\left[\frac{m\lambda}{c} + (1-n^2)\sin i\right]\right\} \frac{1}{n^2}\mathcal{H}_m^t.$$

On procède ensuite comme dans le cas précédent et l'on arrive aux systèmes suivants :

$$(11)\qquad \sum_{m=-\infty}^{+\infty} j^{-m}[J_{\nu+m}(ka w_m^t)\, H_m^t - J_{\nu+m}(ka w_m^r)\, H_m^r] = J_\nu(ka \cos i),$$

$$(12)\qquad \sum_{m=-\infty}^{+\infty} j^{-m}\frac{w_m^t}{n^2}\left\{ 1 + \frac{\lambda}{c}\,\frac{m+\nu}{(w_m^t)^2}\left[\frac{m\lambda}{c} + (1-n^2)\sin i\right]\right\} J_{\nu+m}(ka w_m^t)\, H_m^t$$
$$- \sum_{m=-\infty}^{+\infty} j^{-m} w_m^r \left[1 + \frac{\lambda^2}{c^2}\,\frac{m(m+\nu)}{(w_m^r)^2}\right] J_{\nu+m}(ka w_m^r)\, H_m^r = \cos i\, J_\nu(ka \cos i).$$

Les systèmes d'équations linéaires (6), (7), (11) et (12) résolvent entièrement le problème posé, car ils permettent le calcul des amplitudes diffractées dans les différents ordres par le réseau. Rappelons qu'ils sont valables quelle que soit la nature de la substance constituant celui-ci et quel que soit l'angle d'incidence; ils fournissent à la fois l'amplitude complexe des ondes diffractées ordinaires et des ondes évanescentes, des deux côtés du dioptre.

Les expressions explicites des coefficients w_m^r et w_m^t dépendent de la nature du milieu 2.

Il est facile de vérifier qu'on a :

$\varpi''_m = -\cos r_m$ pour les ondes ordinaires, r_m étant l'angle de diffraction ($\sin r_m = u''_m$);

$\varpi''_m = j\sqrt{[\sin i + (m\lambda/c)]^2 - 1}$ pour les ondes évanescentes;

Si le milieu 2 est transparent :

$\varpi'_m = n\cos\theta_m$ pour les ondes ordinaires, θ_m étant l'angle de diffraction ($n\sin\theta_m = u'_m$);

$\varpi'_m = -j\sqrt{[\sin i + (m\lambda/c)]^2 - n^2}$ pour les ondes évanescentes.

Dans le cas général où le milieu 2 est absorbant, on écrira

$$(\varpi'_m)^2 = (\nu - j\varkappa)^2 - \left(\sin i + \frac{m\lambda}{c}\right)^2.$$

Nous avons donné, dans l'article déjà cité ([1]), des exemples de calculs effectifs des amplitudes diffractées dans le cas particulier de l'incidence normale sur un réseau transparent.

Comme autre cas limite, on peut supposer, comme l'a fait Stroke ([2]), que le réseau est constitué par un métal parfaitement conducteur. Nos systèmes d'équations se ramènent évidemment dans ce cas à ceux donnés par Stroke.

(*) Séance du 4 février 1963.

([1]) P. Bousquet, *Revue d'Optique*, 41, 1962, p. 277-294.

([2]) G. W. Stroke, *Revue d'Optique*, 39, 1960, p. 350 et suiv.

(*Faculté des Sciences de Marseille.*)

ÉLECTRONIQUE ET AUTOMATIQUE. — *Analyse des systèmes à informations discrètes à l'aide du concept de vecteur séquence.* Note (*) de MM. **René J. Boudarel** et **Pierre L. Guichet**, transmise par M. Charles Camichel.

Le concept de vecteur séquence est introduit en vue de l'analyse des systèmes à informations discrètes, linéaires ou non linéaires. On définit la matrice de transmission caractérisant les éléments linéaires. On établit les propriétés principales de ces matrices ainsi qu'une méthode permettant de les calculer aisément. L'action des éléments non linéaires sur le vecteur séquence se traduit par des relations simples.

Considérons un système unidimensionnel, symbolisé par une boîte noire, ayant une entrée et une sortie uniques échantillonnées synchrones. Nous allons étudier le comportement du système en lui appliquant une classe de signaux test. Par analogie avec l'analyse harmonique des systèmes continus, nous choisirons un signal test périodique. Une oscillation échantillonnée périodique a une période multiple de la période d'échantillonnage ([2]). Elle est alors définie par N valeurs successives si sa période est N. Ces N grandeurs peuvent être considérées comme les composantes d'un vecteur V dans un espace à N dimensions. Un tel vecteur caractérisera complètement l'oscillation. Il sera appelé : vecteur séquence.

1. Recherchons d'abord les types de relations liant les vecteurs séquences d'entrée et de sortie du système considéré. Plusieurs cas sont à considérer suivant que le système est linéaire, non linéaire instantané ou une juxtaposition des deux.

a. Cas linéaire. — Supposons le système stable (pôles à l'intérieur du cercle unité). Le cas de l'intégration (pôle pour $Z = 1$) doit être l'objet d'une attention particulière.

— *Systèmes sans intégrateur :* L'entrée e et la sortie s d'un élément w sont liés par une relation dépendant de la structure de ce dernier. L'existence à la sortie d'un régime permanent fini quel que soit e et le principe de superposition imposent à chaque composante des vecteurs séquence de sortie $\underline{S}$ d'être une combinaison linéaire du vecteur séquence d'entrée $\underline{E}$, d'où

$$\underline{S} = W\underline{E},$$

W sera appelé matrice de transmission.

Les propriétés et le calcul de W seront explicités dans les paragraphes suivants :

— *Système intégrateur :* L'existence d'un régime permanent fini en s impose à e d'avoir une valeur moyenne nulle. Donc, $\underline{E}$ doit appartenir au sous-espace défini par

$$\sum_{i=1}^{n} e_i = 0.$$

dans ce cas-là, $\underline{S}_0$ n'est défini qu'à une constante près. Le calcul donnera $\underline{S}_0$ à valeur moyenne nulle et il suffira d'ajouter une constante arbitraire pour avoir la solution générale. $\underline{S}_0$ et $\underline{E}$ seront liés par une relation linéaire biunivoque.

b. Cas non linéaire instantanée. — Soit

$$s = f(e),$$

comme chaque composante du vecteur séquence représente une des valeurs du signal, l'action de la non-linéarité se traduit sur chaque composante des vecteurs séquences par :

$$S_k = f(E_k).$$

c. Cas quelconque. — L'extension au cas où le système est constitué d'une combinaison série-parallèle d'éléments du type précédent est immédiate.

2. Propriétés de la matrice de transmission. — L'action des non-linéarités sur les vecteurs séquences ne posant aucune difficulté, nous pouvons remarquer que les matrices de transmission vont jouer un rôle central dans l'analyse des systèmes échantillonnés à l'aide du concept de vecteur séquence. Les équations aux différences faisant appel aux valeurs passées du signal, le numérotage des composantes du vecteur séquence sera choisi opposé à celui des instants d'échantillonnage successifs.

a. Associativité et commutativité. — La matrice de transmission de plusieurs filtres en série est le produit des matrices de transmission de chacun des filtres. D'autre part, le résultat ne devant pas dépendre de l'ordre des filtres, les matrices de transmission doivent commuter entre elles.

b. Circularité. — Cette propriété traduit la stationnarité du régime périodique. Les filtres étant supposés stationnaires, la matrice de transmission doit être invariante vis-à-vis du temps. Au décalage unité correspond la matrice permutation circulaire P de la forme

$$V_2 = P V_1, \quad \text{avec} \quad P = \begin{Vmatrix} 0 & 1 & 0 & & \\ 0 & 0 & 1 & \text{O} & \\ & & & \ddots & \\ & \text{O} & & & 0 \\ & & & & 1 \\ & & & & 0 \end{Vmatrix}$$

La matrice de transmission W doit être invariante vis-à-vis de la transformation P, c'est-à-dire si le vecteur séquence V est transformé en PV, W est transformé en $P^{-1}WP$ et l'on doit avoir

$$W = P^{-1} WP.$$

On vérifie aisément que cette permutation impose à W d'être identique à la matrice obtenue en permutant circulairement les lignes et les colonnes de W. Il en résulte que toute la ligne de W se déduit de la précé-

dente par une permutation circulaire. Une telle matrice est appelée circulante (par analogie avec les déterminants dont le tableau de coefficients a la même structure). Elle dépend donc de n coefficients et peut être écrite :

$$W = \sum_{i=1}^{N} \varphi_i P^{i-1}.$$

c. Relation entre la transformée en Z et la matrice de transmission. — Au filtre de fonction de transfert Z^{-1} correspond la matrice de transmission P et à Z^{-n} correspond P^n. Soit un filtre réalisable $F(Z^{-1})$:

$$F(Z^{-1}) = \sum_{i=0}^{\infty} f_i Z^{-i}.$$

Ce développement suggère une structure série-parallèle infinie à laquelle correspond la matrice de transmission W :

$$W = \sum_{i=0}^{\infty} f_i P^i.$$

Cette série matricielle définit la fonction matricielle F (P) et l'on a donc la correspondance

$$F(Z^{-1}) \Rightarrow W = F(P).$$

3. Calculs pratiques de la matrice de transmission. — Nous allons scinder le filtre linéaire en une décomposition série et parallèle de filtres polynomiaux et de filtres présentant un pôle simple. Nous allons donner une méthode de calcul relative à ces deux types de filtres élémentaires. Les mises en parallèle correspondront à des additions matricielles et les mises en série à des multiplications matricielles. La propriété de circularité permet de limiter chaque opération matricielle au calcul de la première ligne.

a. Filtre polynomial. — Soit

$$N(Z^{-1}) = a_1 + a_2 Z^{-1} + \ldots + a_k Z^{-(k-1)}.$$

A la relation en Z correspondra la relation vectorielle

$$S = a_1 E + a_2 P E + \ldots + a_k P^{k-1} E,$$

d'où

$$W = \sum_{i=1}^{k} a_i P^{i-1}.$$

A cause de la périodicité des puissances de P, tenant compte de la propriété de circularité de W et par identification des puissances de P,

on trouve

$$w_j = \sum_{l=1}^{l=\lambda} a_{j+ln},$$

avec λ défini par $1 + \lambda k < n < (1 + \lambda) k$.

b. Ples simples. — Pour un pôle réel :

$$\frac{s}{e} = \frac{1}{1 - bZ^{-1}},$$

on a l'équation séquentielle

$$\underline{E} = (I - bP)\underline{S},$$

on a donc

$$W = (I - bP)^{-1}.$$

Cette inversion peut être faite par identification des différentes puissances de P, conduisant ainsi à la relation

$$w_i = \frac{b^{i-1}}{1 - b^N}.$$

Pour des pôles complexes conjugués de la forme $\lambda e^{\pm j\Phi}$, une méthode identique conduit à la solution récurrente

$$w_j = 2\rho \cos\Phi \, w_{j-1} - \rho^2 w_{j-2} \qquad \text{avec} \quad w_0 = w_N,$$

avec

$$w_1 = \frac{\sin\Phi + \rho \sin(N-1)\Phi}{(1 - 2\rho^N \cos N\Phi + \rho^{2N}) \sin\Phi}, \qquad w_N = \frac{\rho^{N-1} \sin N\Phi}{(1 - 2\rho^N \cos N\Phi + \rho^{2N}) \sin\Phi}.$$

Remarque. — La méthode de calcul précédente peut être facilement rendue automatique, sa transposition sur calculatrice numérique étant immédiate [1].

(*) Séance du 28 janvier 1963.

[1] R.-J. Boudarel, *Stabilité des asservissements échantillonnés et quantifiés* (*Thèse de Doctorat d'Université*, Toulouse, 29 juin 1962).

[2] R.-J. Boudarel, P.-L. Guichet et G. Senouillet, *Analyse des systèmes échantillonnés non linéaires* (sous presse).

(*Centre d'Études et de Recherches en Automatisme, E.N.S.A.* 32, *Bd. Victor Paris* 15e et *Compagnie Européenne d'Automatisme Électronique, Paris.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Critère nécessaire et suffisant de stabilité pour un plasma de faible pression, sans surfaces magnétiques.* Note (*) de M. **Jean Andreoletti** présentée par M. Francis Perrin.

A partir des principes variationnels d'énergie [1] relatifs à l'équilibre et à la stabilité d'un plasma chaud dans un champ magnétique fort, on déduit, à l'ordre 1 en β, une contrainte sur le tenseur des pressions, ainsi qu'une condition nécessaire et suffisante de stabilité concernant les configurations de faible pression, sans surfaces magnétiques.

L'équilibre impose qu'on ait

$$\delta^1 W_\beta = \int d\tau (p_\perp + p_\parallel)\bar{\xi}_\perp \cdot \frac{\nabla B}{B} = \frac{1}{2}\int d\tau\, \bar{\xi}_\perp \cdot \nabla (p_\perp + p_\parallel) = 0$$

quel que soit $\bar{\xi}_\perp$ de la forme $\bar{\xi}_\perp = (\overline{B}/B^2) \wedge \nabla\alpha\ (\overline{\Phi})$; on en déduit la contrainte suivante sur le tenseur des pressions :

$$\int_\Phi \frac{dl}{B}\,\frac{\overline{B}}{B^2}\,\frac{\nabla B}{B} \wedge \nabla (p_\perp + p_\parallel) = 0$$

sur chaque ligne magnétique $\overline{\Phi}$.

La stationnarité ($\partial/\partial t = 0 \to F = F(\varepsilon, \nu, J)$) impose la même contrainte.

La condition de stabilité : $\delta^2 W_\beta = \delta^2 W_{\overline{Q}=0} \geqq 0$, s'écrit

$$\delta^2 W_\beta = \frac{1}{2}\int d\tau \left\{ -\left(\bar{\xi}_\perp \cdot \frac{\nabla B}{B}\right)\left(\bar{\xi}_\perp \cdot \nabla (p_\perp + p_\parallel)\right) + (p_\perp + p_\parallel)\left(\bar{\xi}_\perp \cdot \frac{\nabla B}{B}\right)^2 \right\}$$
$$- \frac{1}{2}\int d\tau \sum m \frac{B}{u_\parallel}\, d\varepsilon\, d\nu\, F_\varepsilon \left\{ \left(\frac{\displaystyle\int \frac{dl}{u_\parallel}(u_\parallel^2 + \nu B)\bar{\xi}_\perp \cdot \frac{\nabla B}{B}}{\displaystyle\int \frac{dl}{u_\parallel}} \right)^2 - \nu^2 B^2 \left(\bar{\xi}_\perp \cdot \frac{\nabla B}{B}\right)^2 \right\} \geqq 0.$$

L'application de l'inégalité de Schwarz sur le produit scalaire

$$(f, g) \equiv \int_0^{\frac{1}{B_m}} d\alpha\, F_\varepsilon \int_{l_1(\alpha)}^{l_2(\alpha)} \frac{dl}{\sqrt{1 - \alpha B}} fg$$

(où $\alpha \equiv \nu/\varepsilon$) fournit une borne inférieure $\delta^2 W_I$ de $\delta^2 W_\beta$.

L'application de l'inégalité de Schwarz sur le produit scalaire

$$(f, g) \equiv \int_{l_1(\alpha)}^{l_2(\alpha)} \frac{dl}{\sqrt{1 - \alpha B}} fg$$

fournit une borne supérieure $\delta^2 W_{II}$, soit

$$\delta^2 W_I \leqq \delta^2 W_\beta \leqq \delta^2 W_{II}.$$

En coordonnées « magnétiques » (φ^1, φ^2, φ^3) telles que

$$\overline{B} = \nabla\varphi^1 \wedge \nabla\varphi^2 = \nabla\varphi^3,$$

alors $\delta^2 W_3$, $\delta^2 W_I$, $\delta^2 W_{II}$ sont de la forme

$$\frac{1}{2}\int d\varphi^1\, d\varphi^2 (a_{ij}\,\delta\varphi^i\,\delta\varphi^j), \qquad \text{avec} \quad (i,j)=(1,2)$$

et

$$a_{ij}=\int \frac{d\varphi^3}{(B)^2}\left\{-\frac{\partial_i B}{B}\partial_j(p_\perp+p_\parallel)+(p_\perp+p_\parallel)\frac{\partial_i B}{B}\frac{\partial_j B}{B}\right\}-\sum m\int_0^\infty d\varepsilon\,\frac{\varepsilon^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{2}}\int_0^{\frac{1}{B_m}} d\alpha\, F_\varepsilon$$
$$\times\left\{\frac{\displaystyle\int_{l_1(\alpha)}^{l_2(\alpha)}\frac{dl}{\sqrt{1-\alpha B}}(2-\alpha B)\frac{\partial_i B}{B}\cdot\int_{l_1(\alpha)}^{l_2(\alpha)}\frac{dl}{\sqrt{1-\alpha B}}(2-\alpha B)\frac{\partial_j B}{B}}{\displaystyle\int_{l_1(\alpha)}^{l_2(\alpha)}\frac{dl}{\sqrt{1-\alpha B}}}-\int_{l_1(\alpha)}^{l_2(\alpha)}\frac{dl}{\sqrt{1-\alpha B}}(\alpha B)^2\frac{\partial_i B}{B}\frac{\partial_j B}{B}\right\},$$

$$a^{I}_{ij}=\int \frac{d\varphi^3}{(B)^2}\left\{-\frac{\partial_i B}{B}\partial_j(p_\perp+p_\parallel)+(p_\perp+p_\parallel)\frac{\partial_i B}{B}\frac{\partial_j B}{B}\right\}-\sum m\int_0^\infty d\varepsilon\,\frac{\varepsilon^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{2}}$$
$$\times\left\{\frac{\displaystyle\int_\Phi\frac{dl}{B}\frac{\partial_i B}{B}\int_0^1\frac{d(\alpha B)}{\sqrt{1-\alpha B}}(2-\alpha B)F_\varepsilon\int_\Phi\frac{dl}{B}\frac{\partial_j B}{B}\int_0^1\frac{d(\alpha B)}{\sqrt{1-\alpha B}}(2-\alpha B)F_\varepsilon}{\displaystyle\int_\Phi\frac{dl}{B}\int_0^1\frac{d(\alpha B)}{\sqrt{1-\alpha B}}F_\varepsilon}-\int_\Phi\frac{dl}{B}\frac{\partial_i B}{B}\frac{\partial_j B}{B}\int_0^1\frac{d(\alpha B)}{\sqrt{1-\alpha B}}(\alpha B)^2F_\varepsilon\right\},$$

$$a^{II}_{ij}=\int \frac{d\varphi^3}{(B)^2}\left\{-\frac{\partial_i B}{B}\partial_j(p_\perp+p_\parallel)+(3p_\perp+4p_\parallel)\frac{\partial_i B}{B}\frac{\partial_j B}{B}\right\}.$$

La condition de stationnarité s'écrit

$$\int \frac{d\varphi^3}{(B)^2}\left\{\frac{\partial_1 B}{B}\partial_2(p_\perp+p_\parallel)-\frac{\partial_2 B}{B}\partial_1(p_\perp+p_\parallel)\right\}=0$$

et montre que les trois tenseurs ci-dessus sont symétriques. Il résulte de la forme de $\delta^2 W_3$ qu'une condition nécessaire et suffisante de stabilité est que, sur chaque ligne magnétique, la forme quadratique w déterminée par le tenseur $a_{ij}(\Phi)$ soit positive :

$$\boxed{a_{ij}\,\delta\varphi^i\,\delta\varphi^j\geq 0.}$$

Le tenseur a^{I}_{ij} donne une condition suffisante, et le tenseur a^{II}_{ij} donne une condition nécessaire. Il y a dégénérescence « locale » en ce sens que les fonctions propres correspondant aux valeurs propres extrémales sont localisées au voisinage d'une ligne magnétique. Cette dégénérescence

correspond à un découplement des tubes magnétiques, qui résulte de l'existence de déplacements ne perturbant pas le champ magnétique, et qui se manifeste mathématiquement par la transformation d'opérateurs différentiels portant sur $\bar{\xi}_{\perp}$ en opérateurs algébriques.

Le terme en $-(\partial_i \mathrm{B}/\mathrm{B})\, \partial_j\, (p_{\perp} + p_{\parallel})$ semble jouer un rôle prépondérant et met en évidence l'effet stabilisant d'un champ formant « puits magnétique » (dans la force magnétique moyenne $-\mu.\nabla\mathrm{B}$, $\mu.\mathrm{B}$ joue le rôle d'un potentiel), c'est-à-dire tel qu'il existe un volume fini à l'intérieur duquel le module de B présente un minimum.

Le caractère positif de la forme quadratique w s'exprime par deux conditions; par exemple

$$a_{11} \quad \text{ou} \quad a_{22} \geqq 0 \qquad \text{et} \qquad a_{11}a_{22} - a_{12}^2 \geqq 0.$$

On peut se ramener à une seule condition, par l'utilisation d'une contrainte de normalisation du type

$$\mathrm{N}^2 = g_{ij}\, \delta\varphi^i\, \delta\varphi^j.$$

Si cette forme quadratique est définie positive, elle détermine une métrique et définit une notion de distance entre lignes magnétiques. La condition de stabilité s'écrit alors

$$\frac{a_{ij}g^{ij}}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_{ij}g^{ij}}{2}\right)^2 - \text{dét}\,|a_{ij}|\,\text{dét}\,|g^{ij}|} \geqq 0.$$

Donnons deux exemples de tenseur métrique :

$$g_{ij} = \int \frac{dl}{\mathrm{B}}(p_{\perp} + p_{\parallel})\frac{\partial_i \mathrm{B}}{\mathrm{B}}\,\frac{\partial_j \mathrm{B}}{\mathrm{B}},$$

$$g_{ij} = \int \frac{dl}{\mathrm{B}}(p_{\perp} + p_{\parallel})\frac{(-1)^{i+j}}{\Lambda^2}\cdot\frac{\nabla\varphi^i}{(\nabla\varphi^i)^2}\,\frac{\nabla\varphi^j}{(\nabla\varphi^j)^2}, \qquad \text{où} \quad \Lambda = \frac{\nabla\varphi^1}{|\nabla\varphi^1|} \wedge \frac{\nabla\varphi^2}{|\nabla\varphi^2|}.$$

Examinons enfin deux cas particuliers :

Dans le cas d'un champ purement méridien et symétrique de révolution, on a (avec r, distance à l'axe; $\bar{\mathrm{R}}$, rayon de courbure)

$$\frac{\delta \mathrm{B}}{\mathrm{B}} = \frac{\delta\varphi^1}{2\pi r\mathrm{BR}} \qquad \text{et} \qquad \delta(p_{\perp} + p_{\parallel}) = \frac{\delta\varphi^1}{2\pi r\mathrm{BR}}\,\bar{\mathrm{R}}\cdot\nabla(p_{\perp} + p_{\parallel})$$

et la condition de stabilité s'écrit

$$\int \frac{dl}{\mathrm{B}}\left\{\frac{(p_{\perp} + p_{\parallel}) - \bar{\mathrm{R}}\cdot\nabla(p_{\perp} + p_{\parallel})}{r^2\mathrm{B}^2\mathrm{R}^2}\right\}$$
$$-\sum m\int_0^{\infty} d\varepsilon\,\frac{\varepsilon^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{2}}\int_0^{\frac{1}{\mathrm{B}_m}} d\alpha\,\mathrm{F}_{\varepsilon}\left\{\frac{\left(\displaystyle\int_{l_1(\alpha)}^{l_2(\alpha)}\frac{dl}{\sqrt{1-\alpha\mathrm{B}}}\,\frac{2-\alpha\mathrm{B}}{r\mathrm{BR}}\right)^2}{\displaystyle\int_{l_1(\alpha)}^{l_2(\alpha)}\frac{dl}{\sqrt{1-\alpha\mathrm{B}}}} - \int_{l_1(\alpha)}^{l_2(\alpha)}\frac{dl}{\sqrt{1-\alpha\mathrm{B}}}\left(\frac{\alpha\mathrm{B}}{r\mathrm{BR}}\right)^2\right\} \geqq 0.$$

Pour des états où la répartition de pression est de la forme

$$p_{\perp} + p_{\parallel} = p(\varphi^1)\,q(\varphi^3),$$

le terme en $\overline{\mathrm{R}}\cdot\nabla(p_{\perp} + p_{\parallel})$, pris seul, donnerait la condition de Rosenbluth et Longmire ([2]).

Dans le cas d'une distribution isotrope, on obtient

$$a_{ij} = \int \frac{dl}{\mathrm{B}}\left(-2\frac{\partial_i \mathrm{B}}{\mathrm{B}}\partial_j p\right) + \frac{15}{8}p\int_0^{\frac{1}{\mathrm{B}_m}} d\alpha \frac{\displaystyle\int_{l_1(\alpha)}^{l_2(\alpha)} \frac{dl}{\sqrt{1-\alpha\mathrm{B}}}(2-\alpha\mathrm{B})\frac{\partial_i \mathrm{B}}{\mathrm{B}} \int_{l_1(\alpha)}^{l_2(\alpha)} \frac{dl}{\sqrt{1-\alpha\mathrm{B}}}(2-\alpha\mathrm{B})\frac{\partial_j \mathrm{B}}{\mathrm{B}}}{\displaystyle\int_{l_1(\alpha)}^{l_2(\alpha)} \frac{dl}{\sqrt{1-\alpha\mathrm{B}}}},$$

$$a^{\mathrm{I}}_{ij} = \partial_i p\,\partial_j \mathrm{U} + \frac{5}{3}\frac{p}{\mathrm{U}}\partial_i \mathrm{U}\,\partial_j \mathrm{U},$$

où $\mathrm{U} \equiv \int_{\Phi} dl/\mathrm{B}$ = volume d'un tube de flux unité.

$$a^{\mathrm{II}}_{ij} = \int \frac{dl}{\mathrm{B}}\left\{-2\frac{\partial_i \mathrm{B}}{\mathrm{B}}\partial_j p + 7p\frac{\partial_i \mathrm{B}}{\mathrm{B}}\frac{\partial_j \mathrm{B}}{\mathrm{B}}\right\}.$$

Le tenseur a^{I}_{ij} correspond à une condition bien connue en magnétohydrodynamique ([2]), ([3]).

(*) Séance du 21 janvier 1963.

([1]) J. ANDREOLETTI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1251.

([2]) M. ROSENBLUTH et C. LONGMIRE, *Annals of Physics*, 1957, p. 120.

([3]) B. KADOMTSEV, *Plasma Physics and the problem of controlled thermonuclear reactors*, vol. IV, 1957, p. 17.

[*Service de Documentation C. E. N., Saclay, B. P. n° 2, Gif-sur-Yvette (S. et O.).*]

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Dispositif électronique de mesure du déphasage entre la composante directe des tensions et la composante directe des courants d'une utilisation triphasée déséquilibrée.* Note (*) de MM. **Max Teissie-Solier** et **René Bianco-Dolino**, transmise par M. Charles Camichel.

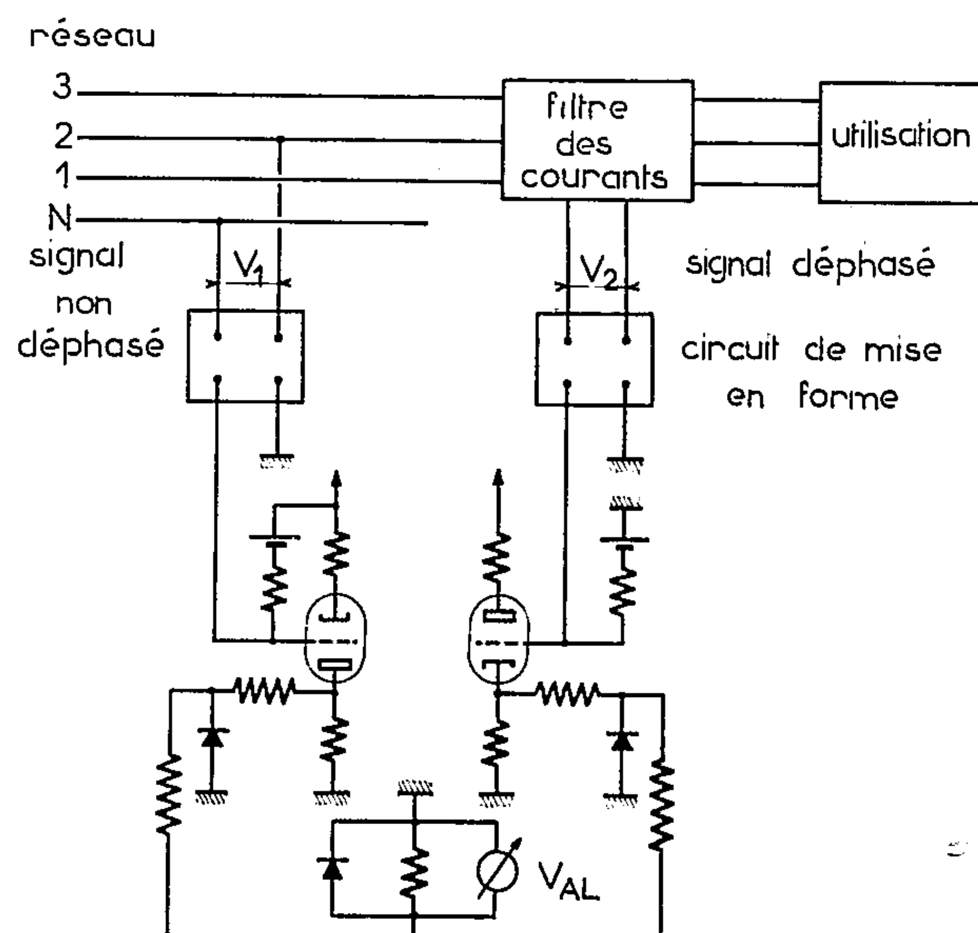
Les auteurs proposent un dispositif destiné à la mesure du déphasage φ_d entre la composante directe des tensions, prise comme référence, et la composante directe des courants d'une utilisation triphasée, sans limite du déséquilibre.

On considère le cas d'une utilisation géométriquement déséquilibrée alimentée par un système direct de tensions symétriques. En notation complexe V, α^2V, αV représentent ces trois tensions. Si aucune liaison n'existe avec le neutre, les trois courants aboutissant à cette utilisation s'expriment à partir de leurs composantes symétriques I_d et I_i par

$$I_1 = I_d + I_i, \qquad I_2 = \alpha^2 I_d + \alpha I_i, \qquad I_3 = \alpha I_d + \alpha^2 I_i.$$

A l'aide d'un filtre traversé par ces trois courants, on capte la composante symétrique directe des courants qu'on obtient à la sortie sous forme d'une tension V_2 soit, d'autre part, V_1, la tension simple de la phase 1.

On dispose de deux tensions sinusoïdales de même fréquence, V_1 et V_2, proportionnelles et en phase avec la composante symétrique directe des tensions et la composante symétrique directe des courants. On transforme



ces deux tensions sinusoïdales en signaux carrés de même amplitude, tout en conservant leur déphasage φ_d. Les circuits de mise en forme comportent des amplificateurs et des écrêteurs. Pour fixer la même origine à ces signaux

carrés et obtenir que l'un soit positif et l'autre négatif, on les applique à une double triode, montée en amplificateur cathodyne dans les conditions indiquées sur la figure 1.

A leur sortie, ces signaux sont additionnés et l'on obtient ainsi une surface résultante proportionnelle au déphasage φ_d. Un voltmètre à lampes donne la valeur moyenne de cette surface. La courbe d'étalonnage de l'appareil, tracée en utilisant des tensions dont le déphasage est bien connu (tensions simples et composées), est linéaire.

Le tableau I permet de comparer les déphasages déterminés en utilisant le dispositif proposé et ceux donnés par une mesure de puissance (méthode des trois wattmètres), dans le cas d'un circuit déséquilibré alimenté par un système de tensions symétriques.

Ce dispositif est aussi valable lorsque les tensions triphasées sont déséquilibrées. Il suffit de prendre V_1 à la sortie d'un filtre donnant la composante directe des tensions V_d.

TABLEAU I.

I_1 (A).	I_2 (A).	I_3 (A).	P (W).	Q (VAr).	$\operatorname{tg}\varphi_d = \frac{Q}{P}$.	φ_d.	φ_d dispositif.
0	4,77	4,77	188	922	4,91	78° 30	79° 30
6,18	5,93	6	827	2 138	2,585	67 55	67
2,4	5,4	4,81	835	1 298	1,554	57 15	57
2,6	6,6	5,6	1 063	1 288	1,212	50 30	49 30
3,34	6,22	6,22	1 474	1 226	0,83	39 40	40
0	4,42	4,42	647	277	0,4275	23 10	23 30
7,68	3,59	5,23	1 748	755	0,432	23 20	23
6,21	7,13	2,96	1 929	278	0,144	8 10	9

(*) Séance du 4 février 1963.

(Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle de l'E. N. S. E. E. H. T., 2, rue des Écoles, Toulouse.)

OPTIQUE. — *Résolution temporelle de l'émission laser par photographie ultra-rapide en défilement continu.* Note (*) de MM. JEAN CH. VIÉNOT et JEAN BULABOIS, présentée par M. André Lallemand.

La photographie ultra-rapide des phénomènes d'interférence produits en lumière laser (rubis) met en évidence des impulsions élémentaires très brèves (quelques centièmes de microseconde), extrêmement intenses, parfois suivies de séquences de plus longue durée, à périodicité marquée. La relation d'incertitude limite étroitement la détermination expérimentale du profil spectral suivant les méthodes classiques.

Dans une communication précédente [1], nous avions présenté des photographies obtenues au moyen d'une caméra à mouvement discontinu; les temps de pose, de 0,8 μs environ, étaient séparés par des intervalles de 3 μs. Il s'agit, ici, d'un dispositif à mouvement continu. Le faisceau émergent du système interférentiel est entraîné par un miroir tournant à grande vitesse et balaye le film placé à l'intérieur d'une chambre circulaire (1,25 mm/μs sur le film). Ces expériences ne se rapportent pas à l'étude systématique des modes d'oscillation décrits par différents auteurs [2] : toute l'énergie disponible à la sortie du rubis au seuil d'excitation est envoyée sur un Fabry-Pérot ($e = 5$ mm) ou sur une fente diffractante interposée sur le faisceau incident.

L'étirement des anneaux auquel on pouvait s'attendre est visible mais reste faible (*fig.* 1). Par contre, tout se passe comme si la figure d'interférence était globalement reportée un certain nombre de fois au cours de la séquence d'émission. On a vérifié qu'on avait affaire à une série d'impulsions brèves, suivies d'extinctions à peu près complètes. Le plus souvent, nous avons constaté que les densités énergétiques très élevées se situaient dans des intervalles de temps extrêmement courts, isolés dans la séquence, tandis qu'on observe jusqu'à 15 impulsions périodiques successives, d'intensité relative moyenne et de plus longue durée (3 à 4 μs).



Fig. 1. — Photographie continue d'une séquence d'anneaux FP. Le glissement observable reproduit la forme de l'impulsion (montée rapide, amortissement variable se traduisant par un étirement).

Dans l'interprétation des anneaux doubles ou multiples (*fig.* 2), on peut compléter l'hypothèse des impulsions brèves et intenses précédant

des extinctions quasi complètes en supposant soit un changement brusque de la fréquence émise lors du passage d'une impulsion à la suivante, soit une émission simultanée sur deux fréquences. Le dédoublement partiel des anneaux observé en photographie ultra-rapide discontinue [1] s'expliquerait plus aisément : deux fractions successives du temps d'exposition

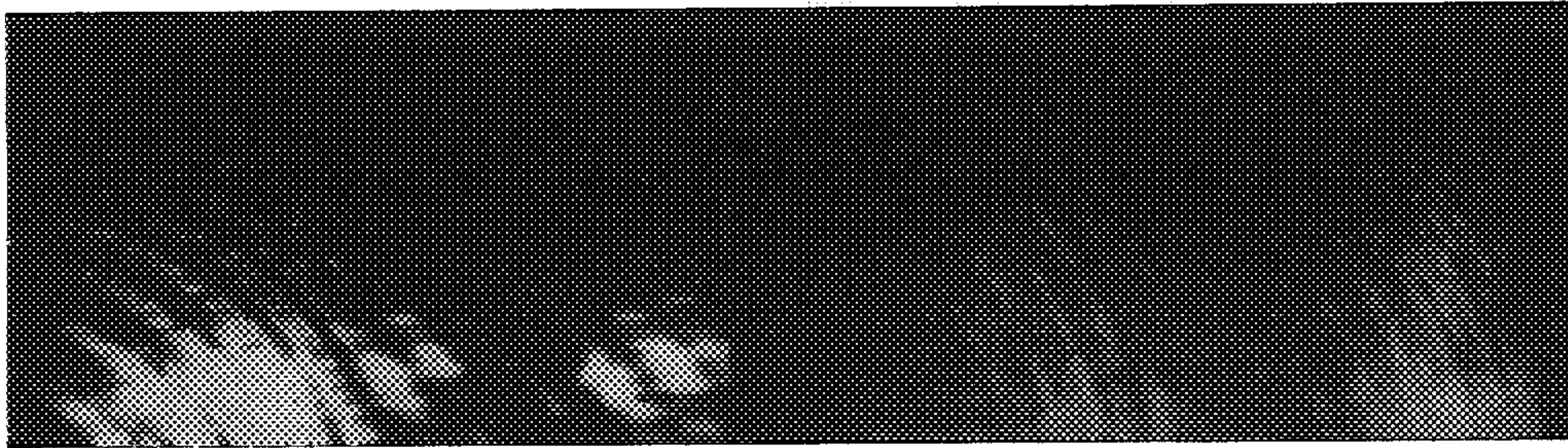


Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*.

Fig. 2. — Systèmes particuliers sur des films pris dans des conditions identiques aux précédentes. La structure des anneaux paraît plus fine en (*a*) qu'en (*b*) (anneaux doubles dont les centres sont légèrement décalés).

d'une image (au cours duquel le balayage s'est poursuivi) correspondraient à deux impulsions distinctes, de fréquences ν_1 et ν_2. De toute manière, l'élargissement de la raie n'est guère concevable.

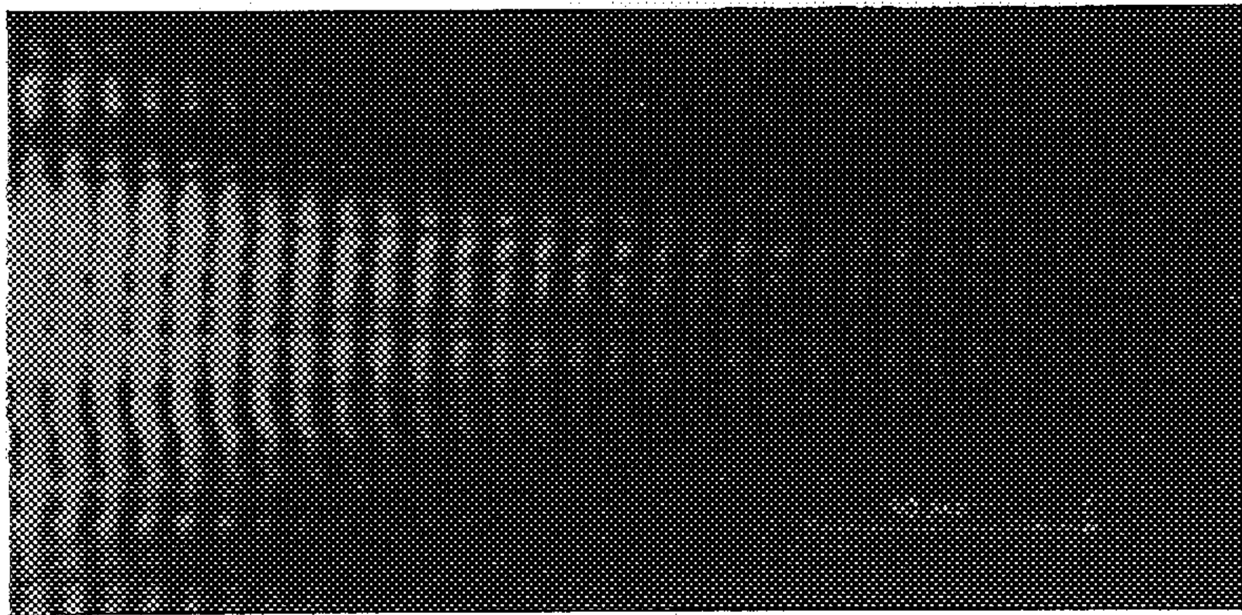


Fig. 3. — Franges de diffraction d'une fente au cours d'une impulsion vraisemblablement isolée.

La détermination de la durée d'une telle impulsion isolée, a été faite sur la figure de diffraction d'une fente (*fig.* 3), sur laquelle on retrouve l'habituelle inhomogénéité de structure du faisceau suivant une direction parallèle aux franges. Dans le sens du déplacement à vitesse égale (1,25 mm/μs), il est facile de discerner les franges des traces successives du faisceau. Ces franges sont peu étirées suivant l'axe des temps. Leur visibilité est liée au déplacement d'ensemble, dû au balayage, donc à

la durée Δt de l'émission. On trouve, d'après ce cliché $\Delta t < 0,08\ \mu s$, et nous avons tout lieu de penser que cette durée est parfois réduite à 10^{-8} s. Dans ces conditions, la relation d'incertitude, $\Delta\nu\,\Delta t < 1$, prend une signification particulière. On sait que la largeur naturelle d'une raie est d'autant plus faible que la durée d'émission du train d'ondes est longue. Une réduction de Δt est équivalente à une limitation de ce train, que nous avons reconnu comme une file de photons individualisée ([3]). Le fait se traduira par un élargissement apparent de la raie. Ainsi la fréquence des photons est non seulement mal définie, mais il paraît douteux qu'on puisse atteindre de manière précise le profil spectral ou même la largeur $\Delta\lambda$ effective : une impulsion du type précédent, bien définie durant 10^{-8} s, conduit à $\Delta\lambda = 0,16.10^{-4}$ Å, qui est à rapprocher de la largeur moyenne $\Delta\lambda = 0,19.10^{-4}$ Å, déterminée sur des cycles complets d'émission ([4]), au cours desquels la fréquence ne peut être supposée constante. Toute évaluation sur une sélection de phénomènes aussi rapidement variable avec le temps [comme nous l'avons fait précédemment ([1])] ne saurait être qu'indicative.

Bien qu'il soit prématuré de tirer conclusion de mesures préliminaires, signalons enfin que certains clichés rappelant la figure 3 suggèrent l'existence de battements entre deux trains d'ondes émis presque simultanément à des fréquences très voisines. Ceci devrait nous permettre de justifier la formation de plusieurs systèmes d'interférence à partir d'un élément unique de la face de sortie, et d'expliquer l'apparition de différents modes, variables d'une séquence à l'autre.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

([1]) J. Borie, J. Bulabois, M. Durand, A. Orszag et J. Ch. Viénot, *Journées de Physique du tricentenaire Pascal*, Clermont-Ferrand, juin 1962 (sous presse).

([2]) V. Evtuhov et J. K. Neeland, *Applied Optics*, 4, 1962, p. 517; T. P. Hughes et K. M. Young, *Nature*, 196, 1962, p. 332.

([3]) J. Bulabois, P. M. Duffieux et J. Ch. Viénot, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4272.

([4]) J. Ch. Viénot, N. Aebischer et J. Bulabois, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1596.

(*Laboratoire d'Optique métrologique, Faculté des Sciences, Besançon.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur quelques spectres hertziens d'orientation d'alcools tertiaires.* Note (*) de MM. **Ladislas Raczy** et **Eugène Constant**, présentée par M. Louis de Broglie.

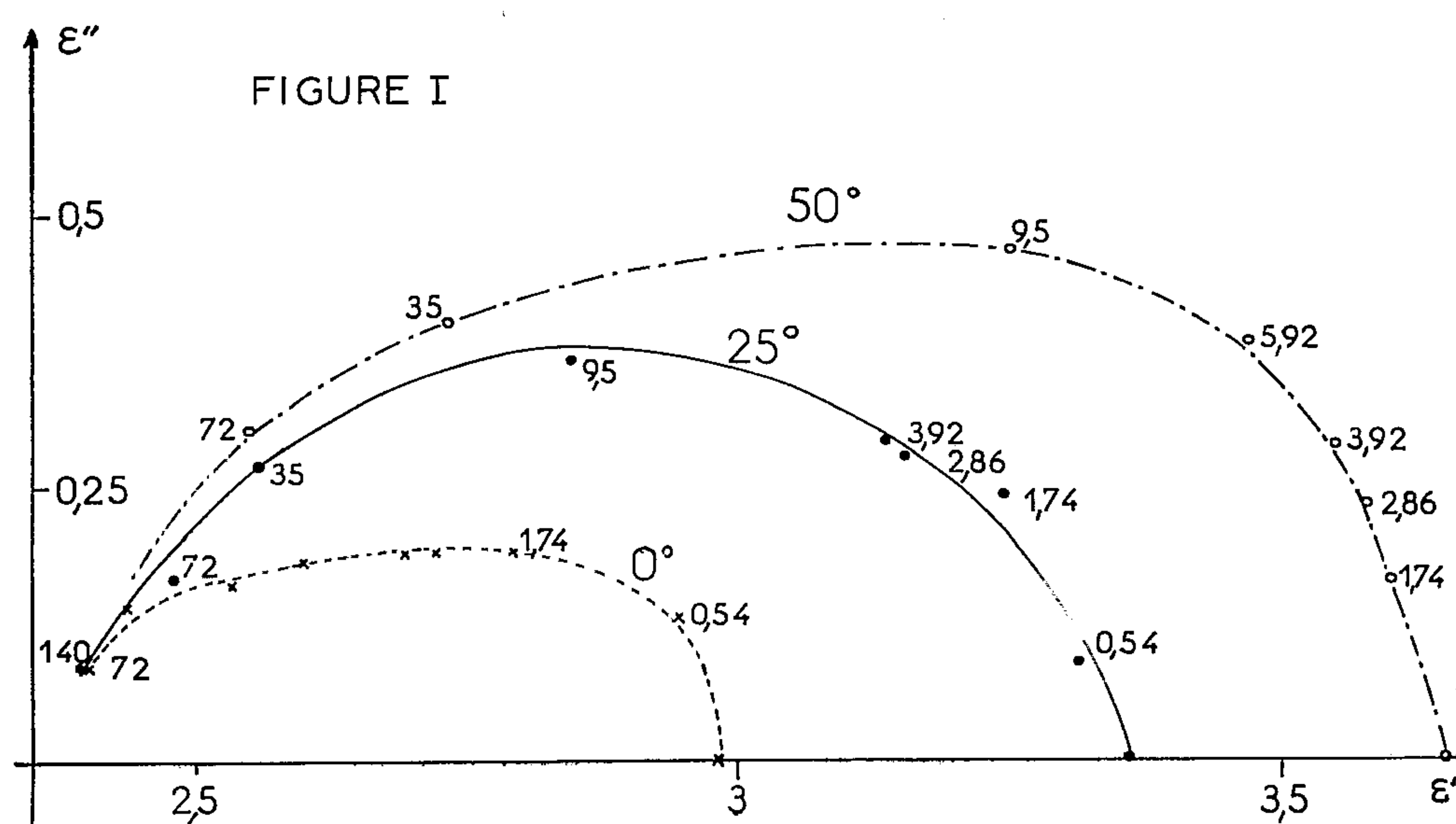
Nous donnons quelques spectres hertziens de solutions de triéthylcarbinol pour les concentrations molaires 0,02, 0,1, 0,3 et 1 aux températures 0, 25, 50°C et pour les fréquences comprises entre 0,1 et 150 GHz. Les fréquences critiques et les énergies d'activation des mécanismes de relaxation observés sont précisées. Les résultats obtenus semblent confirmer nos mesures en polarisation statique et l'hypothèse d'un équilibre monomère-dimère existant au sein du liquide, peut être retenue. Nous donnons également les spectres du butanol tertiaire pour les mêmes concentrations à 25°C.

De tous les liquides associés par liaison hydrogène, les alcools primaires ont été les plus étudiés [(1), (2)]. Leurs spectres hertziens sont toujours très compliqués, même en solutions très diluées (3) car de nombreuses associations différentes existent simultanément au sein du liquide.

Nous pensons que le comportement des alcools protégés stériquement doit être plus simple, et nous avons entrepris dans ce but une étude systématique du triéthylcarbinol $(C_2H_5)_3$ COH et de l'alcool butylique tertiaire $(CH_3)_3$COH.

Une étude antérieure de la polarisation statique du triéthylcarbinol (4) nous a permis de supposer qu'une association en dimères fermés était dominante et qu'une statistique d'association probable est possible à partir d'un seul équilibre monomère-dimère fermé.

Nous précisons cet aspect par l'interprétation des spectres hertziens en fonction de la température et de la concentration.



A. *Étude en fonction de la température.* — Nous donnons (*fig.* 1) les diagrammes classiques de Cole et Cole pour le triéthylcarbinol pur aux températures : 0-25-50°C. On remarque :

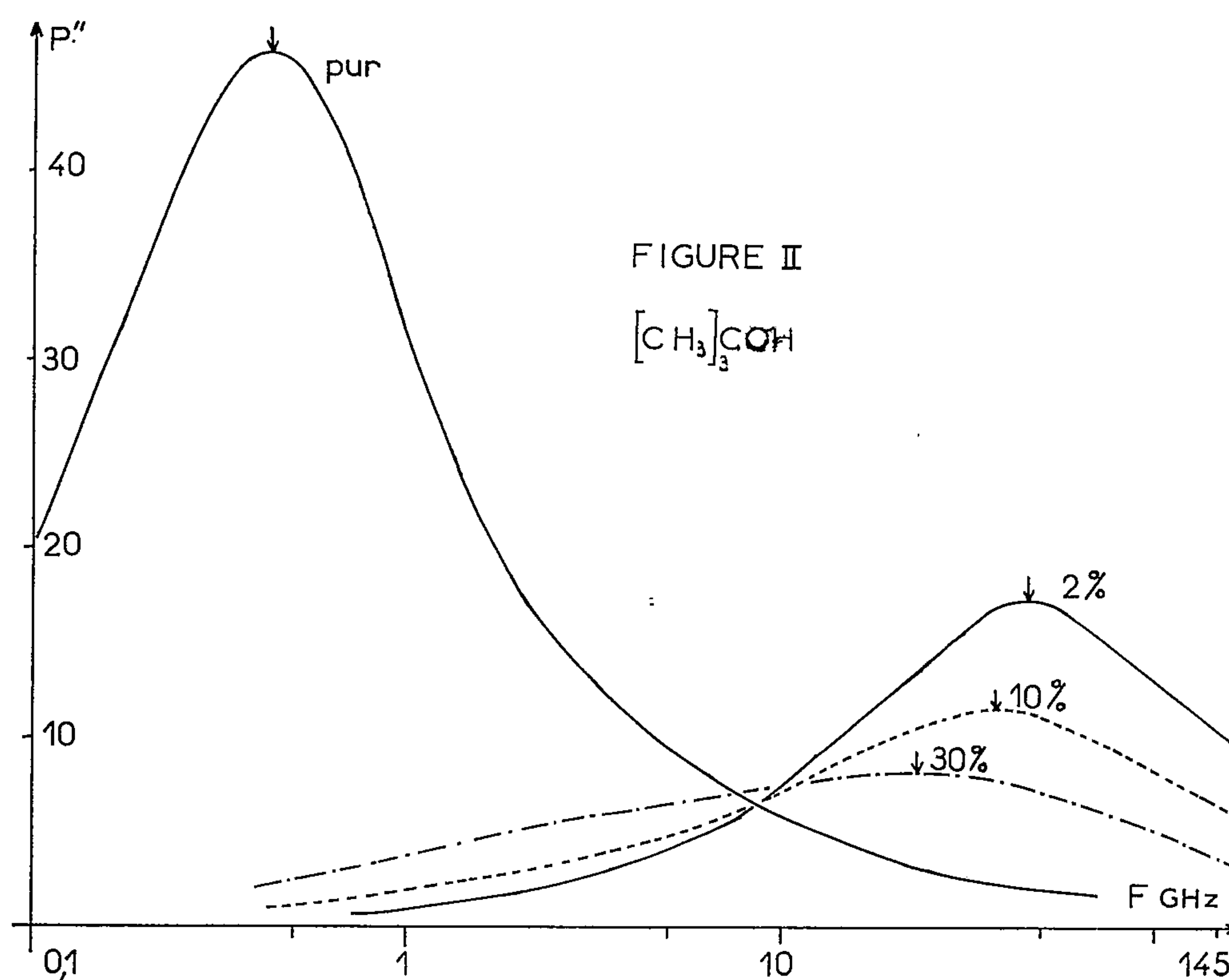
a. que la fréquence critique apparente est relativement élevée par rapport à l'alcool primaire correspondant ($f_{c\,25°}$ heptanol = 110 MHz), ce qui exclut l'hypothèse d'associations en multimètres ouverts de rang élevé (absence de domaine BF);

b. que l'amplitude (ε'') des spectres est faible. Elle croît avec la température, ainsi que ε_0, contrairement aux alcools primaires. Par contre, ces spectres présentent un aspect comparable à celui observé pour certains spectres d'acides monocarboxyliques ([5]) (mêmes variations avec la température). Nous interprétons qualitativement ces variations d'amplitude, en remarquant qu'une diminution de température augmente le pourcentage de dimères cycliques, qui étant non polaires, ne contribuent pas à la relaxation.

Le tableau I résume les caractéristiques de cette étude.

TABLEAU I.

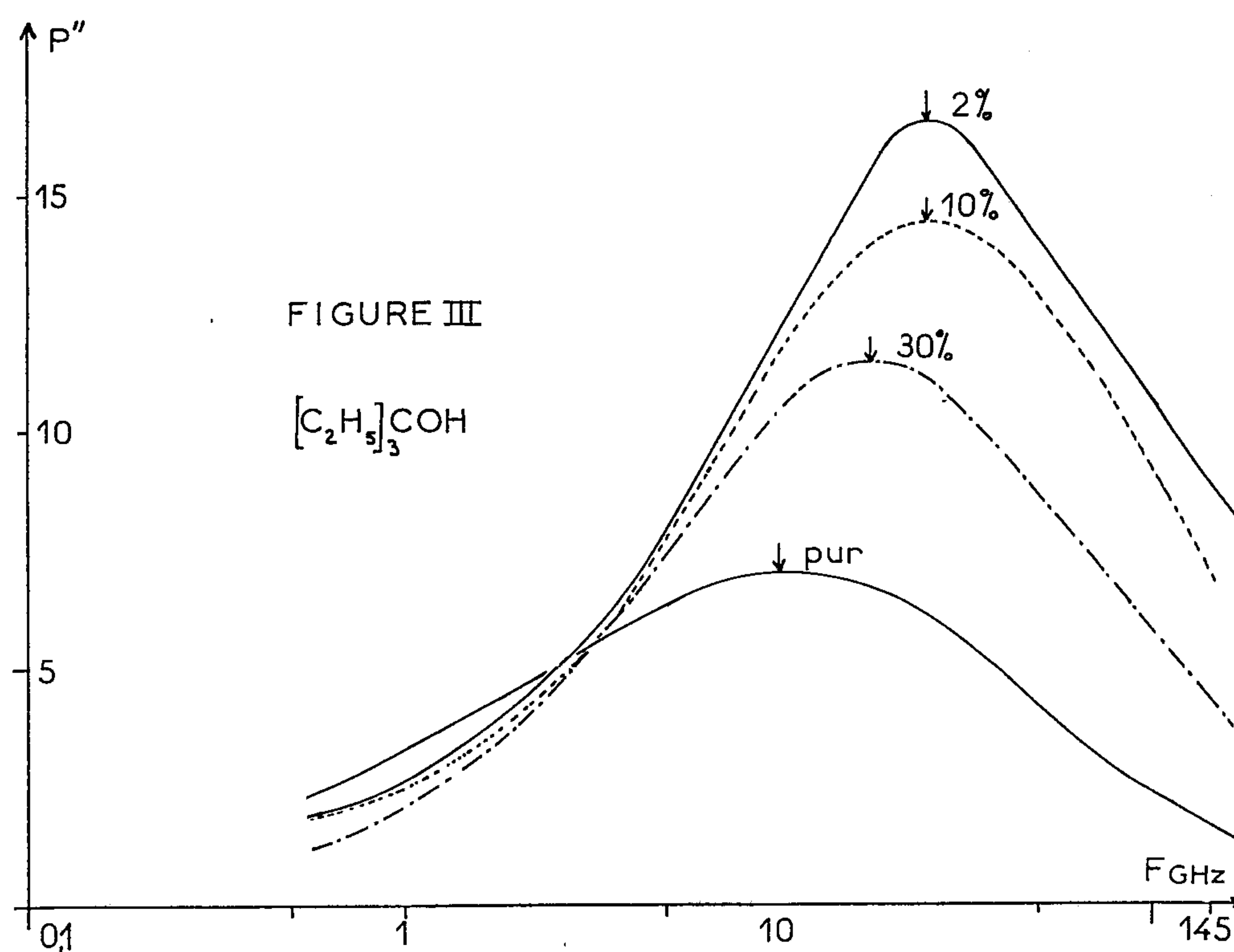
T(°C)	0.	25.	50.
F(GHz) (ε''_{max})	(4)	10	14
ε''_{max}	0,19	0,36	0,48



B. *Étude en fonction de la concentration.* — Les résultats de mesures sur le triéthylcarbinol et l'alcool butylique tertiaire en solution dans le tétrachlorure de carbone, aux concentrations molaires 0,02, 0,1 et 0,3, sont donnés sur les figure 2 et 3 en P″ fonction de la fréquence (P″, partie imaginaire de la polarisation complexe) :

$$P'' = \frac{V}{x} \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon_\infty + 2)^2} \left(2 + \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0}\right);$$

V, volume molaire de la solution; x, fraction molaire d'alcool.



Le tableau II donne les fréquences critiques apparentes (en GHz) en fonction de la concentration molaire, à 25°.

TABLEAU II.

	x	0,02.	0,10.	0,30.	1.
F_c	$(CH_3)_3COH$	45	37	23	0,42
	$(C_2H_5)_3COH$	25	25	18	10

Les variations importantes de fréquence critique apparente et les modifications des spectres de solutions d'alcool butylique tertiaire, montrent que celui-ci s'associe en chaînes ouvertes dès que la concentration augmente, seuls les spectres de solutions très diluées ($C \leqq 2$ %) peuvent être décrits par des équations de « type Debye », aux concentrations supérieures il y a superposition de trois domaines de relaxation qu'on attribue classi-

quement à la durée de vie des liaisons hydrogène, à l'orientation genée des molécules situées en bout de chaines, à la rotation des molécules monomères. Cet alcool s'apparente encore aux alcools primaires dont il rappelle les propriétés.

Par contre les spectres du triéthylcarbinol présentent des caractéristiques plus simples, la fréquence critique apparente *varie peu* dans tout le domaine de concentration. Pour les concentrations inférieures à 30 % les spectres ne présentent qu'un seul domaine de dispersion distribué, dont l'énergie d'activation (E = 2,5 kcal/mole) est voisine de l'énergie de viscosité.

Il semble que ce mécanisme est lié à la molécule monomère, et l'on peut interpréter ces spectres en supposant un équilibre unique monomère-dimère. Le tableau III résume les résultats obtenus.

TABLEAU III.

		0°C.	25°C.	50°C.
0,1	F_c(GHz)	17	25	34
	α (distribution)	0,16	0,076	0,033
0,3	F_c(GHz)	12	18	25,5
	α (distribution)	0,154	0,07	0,026

On peut remarquer également que α diminue lorsque la température augmente. Cette particularité a été constatée par ailleurs (8).

En résumé ce travail montre que contrairement aux alcools primaires (trois domaines de dispersion) les alcools tertiaires protégés stériquement présentent des spectres hertziens simples (un seul domaine plus ou moins distribué, dominant). Les associations en chaînes ouvertes de rang élevé ne s'y rencontrent pas, et l'on peut raisonnablement supposer que l'équilibre monomère-dimère est prépondérant à toutes les concentrations. En toute rigueur, il faudrait également envisager la présence de dimères ouverts. Nos résultats montrent que, s'ils existent, leur temps de relaxation est voisin de celui du monomère. Il ne serait alors pas possible de différencier par nos méthodes les molécules *non associées* des molécules associées en *dimères ouverts*.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) C. BROT, *Thèse*, Paris, 1956.
(2) M. MORIAMEZ, *Thèse*, Lille, 1959.
(3) R. LIEBAERT, *Thèse*, Lille, 1962.
(4) L. RACZY, E. CONSTANT et M. MORIAMEZ, *XIe Colloque Ampère*, Eindhoven, 1962.
(5) E. CONSTANT, *Thèse*, Lille, 1962.
(6) P. DUCROS, *Arch. des Sc. Phys. et Nat. Genève*, 1959.
(7) Mme MORIAMEZ, *Thèse*, Lille, 1960.
(8) R. DE WAVRECHIN, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1963 (sous presse).

(*Laboratoire de Radioélectricité et Électronique de la Faculté des Sciences de Lille.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Structure des sulfates monohydratés des métaux divalents de la « série magnésienne »*, $MSO_4.H_2O$ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Note (*) de MM. **Jean Coing-Boyat** et **Gérard Bassi**, transmise par M. Louis Néel.

La structure de ces sulfates, monocliniques, tous isomorphes, a été établie dans le cas de $CoSO_4.H_2O$, d'après des considérations cristallochimiques et de symétrie, et précisée au moyen d'un raffinement (par moindres carrés) des paramètres de position. On a, dans le groupe d'espace C 2/c : 4 Co en 4 **c**; 4 S en 4 **e** avec y = 0,093; 4 H_2O en 4 **e** avec y = 0,615; 8 O_1 en 8 **f** : x_1 = 0,203, y_1 = — 0,017, z_1 = 0,362; 8 O_2 en 8 **f** : x_2 = 0,021, y_2 = 0,196, z_2 = 0,104.

Parmi les rares cristaux naturels de cette série, seules la kieserite ($MgSO_4.H_2O$) et la szomolnokite (Fe) ont fait l'objet d'une étude minéralogique complète ([1]) : système monoclinique, classe prismatique-2/*m*, ... Puis Weinert ([2]) détermina le groupe d'espace, C_{2h}^6 — C 2/*c*, et la maille de la kieserite : a = 6,89, b = 7,69, c = 7,52 (kX), β = 116° 05′ 1/2; Z = 4. Simultanément, Hammel ([3]) démontra, d'après des diagrammes de poudres, l'isomorphie de tous les sulfates monohydratés de la série.

Récemment, Pistorius, se basant sur ces données, réussit à indexer, dans le cadre du groupe C_{2h}^6, les diagrammes X de poudre des sulfates à 1 H_2O de Mn ([4]), Fe ([5]), Co ([6]), Ni ([5]), Cu ([7]) et Zn ([7]), isotypes de celui de Mg.

Selon nos mesures, la maille de $CoSO_4.H_2O$ a les paramètres suivants : $a = 6{,}96_3$ Å $\pm_3$; $b = 7{,}58_0$ Å $\pm_8$; $c = 7{,}47_0$ Å $\pm_4$; $\beta = (116°21'1/2 \pm 1')$; U = 353,$_3$ Å^3; Z = 4, d'où $D_x = 3{,}25_2$; or D_0 = 3,075 ([8]).

La maille comprend donc 4 Co^{++}, 4 S^{6+}, 4 H_2O et 16 $O^{=}$.

Or, le groupe C 2/*c* possède des positions spéciales d'ordre 4 (tableau I).

TABLEAU I.

Groupe d'espace C_{2h}^6-C 2/*c*, *monoclinique* (*axe b*).

Positions		Symétrie.	Points équivalents.	Conditions de réflexion.
Générale :	8**f**......	1	$\pm\left(x, y, z;\ \bar{x}, y, \frac{1}{2} - z\right) + \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$	$hkl : h + k = 2n$; $h0l : l = 2n\,(h = 2n)$
Spéciales.	4**e**.....	2	$\pm\left(0, y, \frac{1}{4};\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}\right)$	Id.
	4**d**.....	$\bar{1}$	$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2};\ \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0\right) + \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$	Id. + hkl $\begin{cases} k + l = 2n \\ l + h = 2n \end{cases}$
	4**c**.....	$\bar{1}$	$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0;\ \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$	
	4**b**.....	$\bar{1}$	$\left(0, \frac{1}{2}, 0;\ 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$	Id. + $hkl : l = 2n$
	4**a**.....	$\bar{1}$	$\left(0, 0, 0;\ 0, 0, \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$	

Parmi ces dernières, quatre sortes, sans paramètre, sont centres de symétrie, la cinquième, **e**, étant sur les axes binaires (un paramètre : y).

Or il est à prévoir que, comme dans tous les sulfates, chaque ion S^{6+} est entouré de quatre voisins $O^{=}$ disposés tétraédriquement. Le tétraèdre n'a pas de centre de symétrie mais admet par contre des axes binaires. Les quatre S^{6+} ne peuvent donc être qu'en position 4**e**. Les ions Co^{++} doivent être en l'une des quatre autres positions d'ordre 4. Or, étant donné le fort pouvoir diffusant des ions Co^{++} par rapport aux autres ions, les réflexions auxquelles contribuent les ions Co^{++} sont, en majorité, certainement les plus fortes. (Ce phénomène doit être bien moins marqué dans le cas de $MgSO_4.H_2O$.) Les raies, dont les trois indices sont pairs, bénéficient de la contribution des Co^{++}, que ceux-ci soient en **a** (ou **b**) ou en **c** (ou **d**), puisque ces indices satisfont aux deux sortes de conditions spéciales de réflexion. Mais les sommes des intensités observées, pF_0^2, des raies (tableau II) sont : pour les raies dont h, k et l sont impairs : 200.10^3; pour les raies dont h et k sont impairs et l pair : 48.10^3; pour les raies dont h et k sont pairs et l impair (auxquelles les Co^{++}, en toute hypothèse, ne contribuent pas) : 80.10^3. Il y a donc une forte prédominance des raies dont les indices sont de même parité (ce caractère n'existe pas pour $MgSO_4.H_2O$). On peut en déduire que les ions Co^{++} sont en position 4 **c**, ou en 4 **d**; **d** étant équivalent à **c**, à une translation près, nous avons choisi **c**.

TABLEAU II.

Diagramme Debye-Scherrer de $CoSO_4.H_2O$.

d_0 (Å).	*hkl*.	pF_0^2.	$10^{-3}pF_c^2$.
$4,8_{22}$.....	110	$13,_{11}$	$10,_{69}$
$4,7_{60}$....	$\bar{1}11$	$12,_{2}$	$14,_{65}$
$3,7_{93}$....	020	$4,_{75}$	$4,_{46}$
$3,40_{05}$...	111	$60,_{65}$	$60,_{25}$
	002		$0,_{56}$
$3,33_{65}$...	$\bar{1}12$	$15,_{32}$	$14,_{5}$
$3,29_{93}$...	021	$21,_{96}$	$22,_{33}$
$3,05_{93}$...	200	$34,_{94}$	$0,_{03}$
	$\bar{2}02$		$39,_{13}$
$2,56_{36}$...	$\bar{2}21$	$22,_{24}$	$23,_{11}$
$2,50_{96}$...	022	$51,_{26}$	$51,_{85}$
$2,40_{85}$..	220	$3,_{75}$	$2,_{24}$
$2,39_{13}$...	112	$3,_{05}$	$2,_{91}$
$2,37_{95}$...	$\bar{2}22$	$2,_{31}$	$1,_{7}$
$2,35_{42}$...	$\bar{1}13$	$5,_{43}$	$4,_{63}$
$2,33_{53}$...	130	$19,_{29}$	$1,_{78}$
	$\bar{1}31$		$17,_{69}$
$2,19_{82}$...	$\bar{3}11$	$29,_{85}$	$36,_{75}$
$2,18_{07}$...	$\bar{3}12$	$2,_{86}$	$2,_{4}$
$2,10_{35}$...	131	$17,_{81}$	$12,_{31}$
$2,09_{00}$...	$\bar{1}32$	$12,_{01}$	$12,_{49}$
$2,05_{29}$...	221	$25,_{99}$	$28,_{18}$
$2,01_{66}$...	$\bar{2}23$	$4,_{11}$	$1,_{36}$
$1,99_{48}$...	310	$0,_{17}$	$0,_{04}$
$1,96_{81}$...	$\bar{3}13$	$33,_{58}$	$34,_{97}$
$1,92_{23}$...	023	$5,_{36}$	$4,_{42}$
$1,89_{96}$...	202	$18,_{48}$	$16,_{8}$
$1,89_{59}$...	040	$9,_{76}$	$7,_{15}$
	$\bar{2}04$	–	$0,_{000}$
	041	–	$0,_{005}$
$1,80_{31}$...	113	$24,_{7}$	$25,_{58}$
	ΣpF^2...	$454,_{94}$	$454,_{96}$

Mesures faites à la radiation K_α du cobalt, avec deux diffractomètres : l'un équipé d'un monochromateur isolant K_{α_1} ($\lambda = 1,788\,92$ Å), pour d_0; l'autre muni d'un filtre de Fe, pour I_0.

d_0, équidistances des plans réflecteurs (*hkl*); p, facteurs de multiplicité de ces plans; $pF_0^2 = I_0/LP$, intensités mesurées I_0 corrigées du facteur de Lorentz-polarisation; pF_c^2, intensités calculées.

Restaient à déterminer : le paramètre y des ions S^{6+}, les positions des deux groupes d'anions $O^{=}$, chacun en position générale 8 **f**, et la position des molécules H_2O, sachant que la structure devait satisfaire aux deux conditions : 1° arrangement tétraédrique presque régulier des $O^{=}$ autour des S^{6+}; 2° arrangement octaédrique (au moins grossièrement) des $O^{=}$ et des H_2O autour des Co^{++}, sachant de plus que les 4 H_2O ne peuvent être qu'en position spéciale d'ordre 4.

Par essais successifs, nous avons abouti à un modèle où $4O^{=}$, appartenant à $4SO_4^{=}$ distincts et formant approximativement un plan, entourent chaque Co^{++} à des distances de 2 et 2,2 Å. La perpendiculaire à un tel plan, menée de son centre, passant très près d'un axe binaire, nous avons placé les H_2O en position 4 e, avec $y(H_2O) = y(S^{6+}) + 1/2$. L'environnement de chaque Co^{++} était alors complété à six par deux H_2O à 2,3 Å.

Nous entreprîmes alors un raffinement de la structure, par moindres carrés sur les intensités, à l'aide d'une machine à calculer électronique ([9]); les paramètres ont convergé comme suit :

	$y(S)$.	$y(H_2O)$.	$x(O_1)$.	$y(O_1)$.	$z(O_1)$.	$x(O_2)$.	$y(O_2)$.	$z(O_2)$.
Origine.......	0,075	0,575	0,200	—0,040	0,320	—0,010	0,190	0,080
1re itération...	0,095	0,612	0,196	—0,043	0,359	+0,005	0,168	0,108
2e » ...	0,084	0,602	0,204	—0,026	0,349	0,011	0,190	0,095
3e » ...	0,090	0,612	0,203	—0,021	0,358	0,016	0,192	0,102
4e » ...	0,093	0,615	0,203	—0,017	0,362	0,021	0,196	0,104

Le facteur de véracité, $R = \Sigma p \mid F_0^2 - F_c^2 \mid / \Sigma p F_0^2$, qui était voisin de 40 % avant raffinement, n'est plus que de 9,1 % après la troisième itération.

Les paramètres obtenus à la quatrième itération impliquent les distances suivantes : dans les tétraèdres SO_4 : $S—O_1$, 1,53 Å (2×); $S—O_2$, 1,40 Å (2×); $O_1—O_1$, 2,57 Å; $O_2—O_2$, 2,33 Å; $O_1—O_2$, 2,40 et 2,33 Å; dans les octaèdres : $Co—O_1$, 2,00 Å (2×); $Co—O_2$, 2,10 Å (2×); $Co—H_2O$, 2,16 Å (2×); plus proches voisins $O^{=}$ des H_2O : 2 O_1 à 2,74 Å.

Un nouveau raffinement, partant de mesures plus précises, est en cours. Les paramètres de position des sulfates monohydratés de Mg, Mn, Cu et Zn seront également précisés très prochainement.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) *Dana's System of Mineralogy*, Wiley, New-York, 7e éd., II, 1957, p. 477.

(2) G. Weinert, *Naturwiss.*, 26, 1938, p. 410 et *Neues Jahrb. Mineral. Geol.*, A 75, 1939, p. 297.

(3) F. Hammel, *Ann. Chim.*, 11, 1939, p. 247.

(4) C. W. F. T. Pistorius, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 307, 1960, p. 226.

(5) C. W. F. T. Pistorius, *Bull. Soc. chim. belges*, 69, 1960, p. 570.

(6) C. W. F. T. Pistorius, *Z. Kristallogr.*, 115, 1961, p. 303.

(7) C. W. F. T. Pistorius, *Acta Crystallogr.*, 14, 1961, p. 534.

(8) *Hand-Book of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland, 42e éd., 1960, p. 568.

(9) Le programme de raffinement utilise la méthode « diagonale » de résolution du système linéaire. Les intensités pF_0^2 furent déduites des intensités mesurées sur diffractogramme de poudre (tableau II). Les intensités $p F_c^2$ ont été calculées en utilisant les facteurs de diffusion et corrections de dispersion suivants : Co^{++} : *f*, moyenne entre les valeurs données par la méthode de Thomas-Fermi-Dirac et celles données par la méthode des fonctions d'onde (*International Tables for X-ray Crystallography*, III, p. 210 et 204); S^{6+} : *f*, valeurs de James et Brindley (méthode de Hartree) (*Tables internationales pour la détermination des Structures des cristaux*, Gebrüder Borntraeger, Berlin, II, 1935, p. 571); $O^{=}$ et H_2O : *f*, moyenne entre les deux séries de valeurs données par T. Suzuki, *Acta Crystallogr.*, 13, 1960, p. 279; $\Delta f'$ (Co) = — 2,4 ([10]); $\Delta f'$ (S) = + 0,3 ([11]); $\Delta f'$ (O) = 0 ([12]).

(10) Le calcul d'après les formules de James (13) donne $\Delta f' = -2,62$; mais pour Cr à la radiation K_α de Cr on a $\Delta f' = -2,2$ et pour Cu à K_α de Cu, $\Delta f' = -2,1$ (11).

(11) *International Tables...*, III, p. 213 et 214. Pour S, d'après James, $\Delta f' = +0,32$.

(12) Le calcul d'après les formules de James (13) donne $\Delta f' = +0,08$.

(13) R. W. JAMES, *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, Bell, Londres, 1948, p. 608.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, C.N.R.S., Grenoble, Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

COUCHES MINCES. — *Influence de l'énergie de surface sur la dimension des microcristaux des couches métalliques minces discontinues.* Note (*) de M. **Claude Boulesteix**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les couches métalliques très minces évaporées sous vide sont constituées par un ensemble d'îlots discontinus sauf si l'on opère à très basses températures. Les couches métalliques d'épaisseur supérieure à une certaine épaisseur dite critique ont une structure continue. L'épaisseur critique est fonction du métal évaporé, de la nature et de la température du support ainsi que d'autres facteurs (pression des gaz résiduels, etc.). Nous allons étudier dans ce travail les couches métalliques très minces à structure discontinue. Nous supposerons les îlots constitués par des monocristaux sans défauts, les métaux évaporés ayant une structure cubique à face centrée.

L'énergie libre spécifique de surface est définie par le travail qu'on doit fournir par unité de surface pour séparer deux parties d'une même phase.

Cette énergie de surface correspond au fait que les atomes situés sur les faces ou les arêtes ont un nombre de coordination inférieur à celui qu'ils ont au sein du métal.

Les dimensions des microcristaux déposés sur des lames minces discontinues sont de l'ordre de quelques dizaines d'angströms en moyenne. Les atomes du cristal peuvent alors se trouver en majorité sur ses faces et ses arêtes, il en résulte que l'énergie de surface du cristal est très importante et peut jouer un rôle déterminant dans la formation et l'évolution de la couche mince.

La stabilité des microcristaux est d'autant plus grande que leur énergie de surface est plus faible ou que le rapport ρ entre le nombre d'atomes (a) non situés sur les faces (leur nombre de coordination est celui qu'ils ont au sein du métal) et le nombre total d'atomes (A) est plus grand. Nous allons étudier la variation de ρ en fonction de la taille des cristaux pour deux types de cristaux appartenant tous deux au système cubique à face centrée (c. f. c).

1. *Cas d'un métal (c. f. c) évaporé sur la face* (100) *d'un autre métal (c. f. c).* — Si le cristal (100) a n atomes sur chaque arête, le nombre total des atomes est (*fig.* 1) :

$$A_n = n^3 + 3n(n-1)^2,$$
$$A_n = n(4n^2 - 6n + 3).$$

Les atomes qui ne sont ni sur une face ni sur une arête et qui ont un nombre de coordination de 12 sont au nombre de (*fig.* 1) :

$$a_n = 3(n-1)^2(n-2) + (n-2)^3,$$
$$a_n = (n-2)(4n^2 - 10n + 7),$$

on a donc

$$\rho_n = \frac{a_n}{A_n} = \frac{(n-2)(4n^2 - 10n + 7)}{n(4n^2 - 6n + 3)}.$$

L'examen de la courbe $\rho = f(n)$ (*fig.* 2) montre qu'elle croît rapidement si $n \leqq 5$, puis moins vite pour $n > 5$. Lorsque $n = 5$ la moitié du nombre total des atomes a le nombre de coordination maximal, et si $n = 10,75$ % du nombre total n des atomes ont le nombre de coordination maximal, ce qui autorise une stabilité importante du cristal.

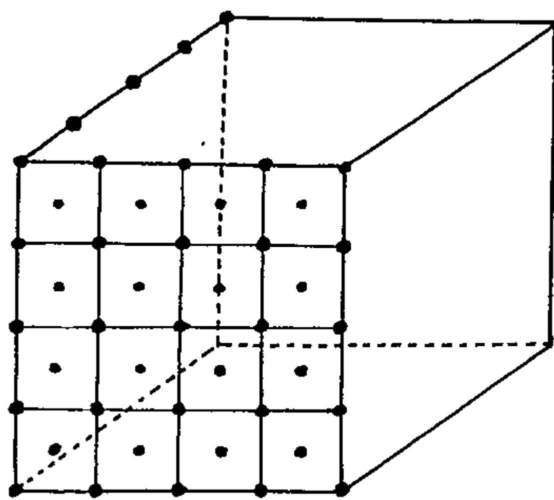


Fig. 1.

La taille d'un cristal d'or de ce type pour lequel $n = 1$ est

$$l = 9 \times 4,07 + \frac{4,07 \times \sqrt{2}}{2} \simeq 40 \text{ Å},$$

$$l = 40 \text{ Å} \qquad \text{pour} \quad \rho = 0,75.$$

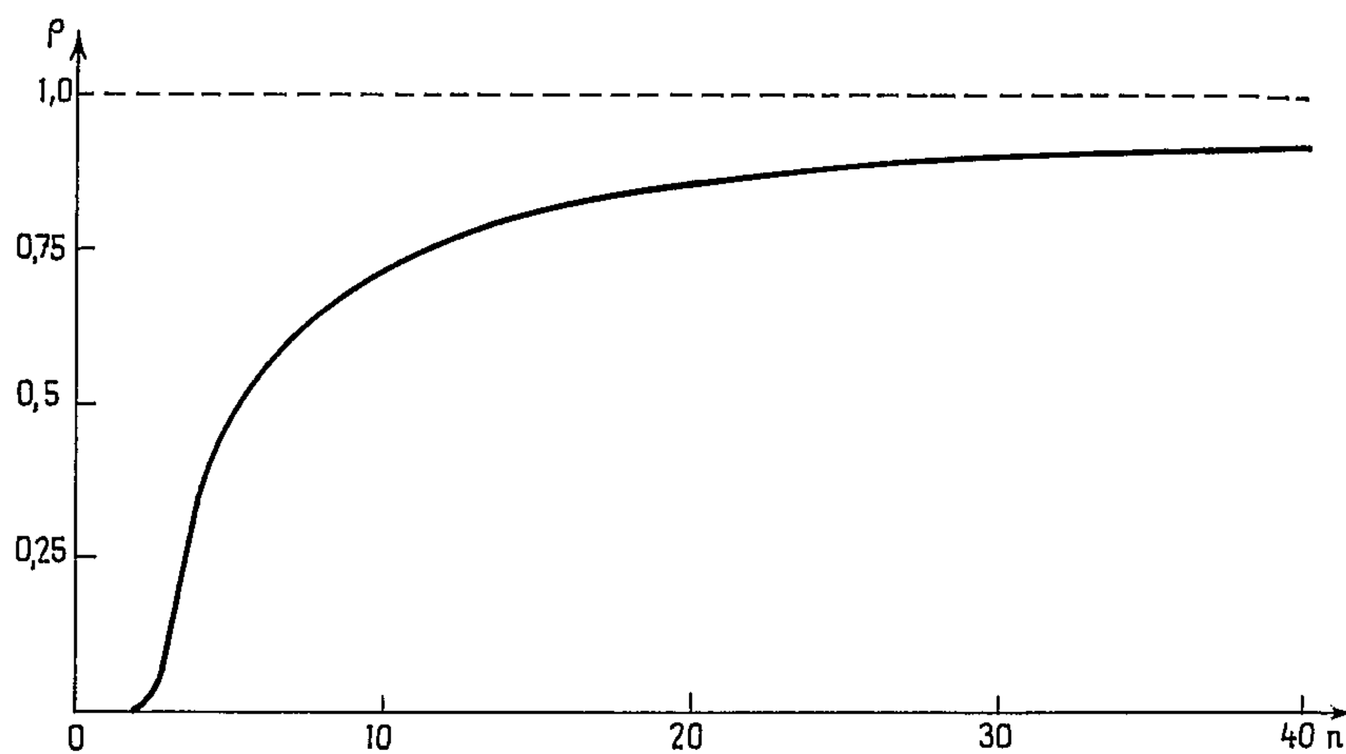


Fig. 2.

Si la mobilité des atomes et des monocristaux sur le support n'est pas trop élevée, ce qui est le cas à température ordinaire, il va se déposer un grand nombre d'îlots. Lorsque la dimension de ces îlots atteint 30 à 50 Å, leur stabilité est importante. Il en résulte qu'ils ne grandiront pas indéfiniment puisque la faible diminution de l'énergie de surface ne peut pas fournir l'énergie nécessaire à l'apport d'atomes supplémentaires d'îlots

plus petits. On va voir apparaître de nombreux îlots de taille voisine et lorsque la couche atteint 30 à 50 Å d'épaisseur moyenne, ils sont assez nombreux pour que la structure soit continue.

Cès résultats sont confirmés par l'expérience ([1]).

2. *Cas d'un métal (c. f. c) évaporé sur la face* (111) *d'un autre métal (c. f. c).* — Les cristaux qui se développent sur le support ont donc pour base un plan (111). On a observé ([1]) que, dans le cas d'un certain nombre de cristaux, les monocristaux obtenus sont des pyramides qui ont pour bases des triangles équilatéraux (*fig.* 3). On admet que les atomes du plan

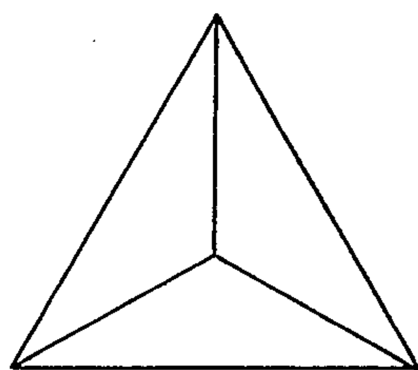


Fig. 3.

de base ont le même état structural qu'au sein du métal massif, ce qui est vrai si support et métal évaporé ont des rayons atomiques très voisins (Au et Ag par exemple). Dans le cas contraire (Ca, Co par exemple), une tension importante apparaît à l'interface métal-support-métal évaporé, il faut en tenir compte.

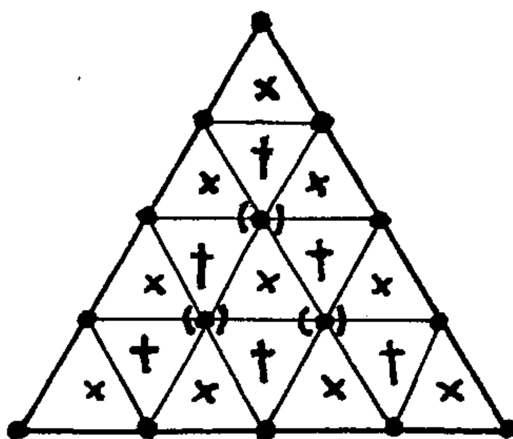


Fig. 4.

La figure 4 représente le cristal. La $p^{\text{ième}}$ couche à partir du sommet contient :

$$S_n = 1 + 2 + 3 + \ldots + p \text{ atomes},$$

$$S_n = \frac{p(p+1)}{2} = \frac{p^2}{2} + \frac{p}{2}.$$

Le nombre total d'atomes contenus dans le cristal est

$$A_n = S_1 + S_2 + \ldots + S_n = \frac{1}{2}\left(\varepsilon_1^n n^2 + \varepsilon_1^n n\right),$$

en admettant que la dernière couche porte n atomes sur chaque arête :

$$2A_n = \frac{n(n+1)(2n+1)}{6} + \frac{n(n+1)}{2},$$

$$A_n = \frac{n(n+1)(2n+4)}{12} = \frac{n(n+1)(n+2)}{6}.$$

On a dans la couche p autant d'atomes dont le nombre de coordination est 12 qu'il y a d'atomes dans la couche $p-3$.

Soit a_n le nombre total d'atomes du cristal dont le nombre de coordination est 12,

$$a_n = S_1 + S_2 + \ldots + S_{n-3},$$

$$a_n = \frac{(n-3)(n-2)(n-1)}{6}, \qquad \text{donc} \quad \frac{a_n}{A_n} = \frac{(n-3)(n-2)(n-1)}{n(n+1)(n+2)}.$$

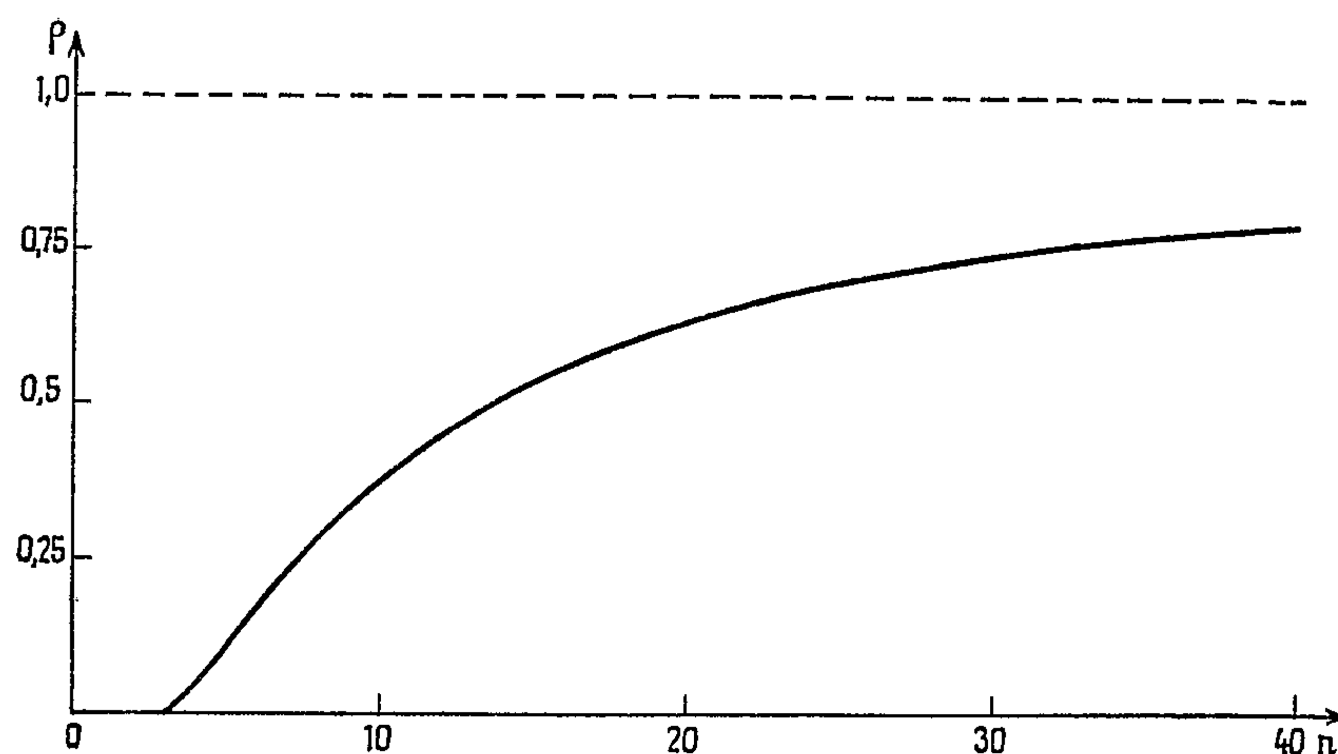


Fig. 5.

L'examen de la figure 5 indique que la couche $\rho = f(n)$ croît beaucoup plus lentement que précédemment (*fig.* 2); en effet, pour que $\rho = 0,75$, il faut que $n = 30$. La longueur de l'arête du triangle de base du cristal est

$$l = 30,2r \qquad \text{avec} \quad 2r = \frac{a\sqrt{2}}{2};$$

$$l = 86 \text{ Å} \qquad \text{pour} \quad \rho = 0,75.$$

Pour avoir la même stabilité que dans le cas précédent, les cristaux devront être deux fois plus grands. On aura donc une formation préférentielle de cristaux de grandes dimensions et la structure de la couche ne sera continue que pour des épaisseurs beaucoup plus grandes, ce qui est confirmé par l'expérience (1).

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) C. A. NEUGEBAUER, J. B. NEWKIRK et D. A. VERMILYEA, *Structure and properties of thin films*, John Wiley and Sons, 1959, p. 36.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement*, 1, *rue Victor-Cousin*, *Paris*, 5e.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Contribution à l'étude de la fission ternaire de l'uranium 235 induite par des neutrons lents.* Note (*) de MM. **André Michaudon, André Lottin** et **Daniel Paya**, présentée par M. Francis Perrin.

Plusieurs résonances de l'uranium 235 ont été étudiées entre 3 et 21 eV par la méthode du temps de vol de neutrons. Il est montré, d'une part, que la probabilité de fission ternaire varie de résonance en résonance et, d'autre part, que le spectre des rayons α de long parcours varie lui aussi de résonance en résonance.

Introduction. — Il est connu depuis longtemps que le processus de fission habituel au cours duquel le noyau se sépare en deux fragments de masses voisines n'est pas le seul à intervenir ([1]). Avec une probabilité plus faible (de l'ordre de 2.10^{-3}), un autre mode de fission se produit qui consiste en une division du noyau en trois fragments, le fragment additionnel étant dans la grande majorité des cas une particule α de grande énergie. Ce mode de fission ternaire a surtout été étudié pour les fissions spontanées ou induites par des neutrons thermiques ([2]) plus rarement lorsque les fissions sont induites par des neutrons rapides ([3]). Par contre, à l'exception de quelques mesures effectuées à Columbia ([4]), le processus n'a pratiquement pas été étudié pour des neutrons de résonances. Or, depuis la théorie de A. Bohr, sur la fission ([5]), un intérêt très grand se manifeste pour préciser le phénomène de fission pour un groupe de résonances où deux états de spin sont présents. C'est ainsi que Cowan a pu montrer que la distribution en masse des produits de fission du ^{235}U varie de résonance en résonance et qu'il est ainsi possible de séparer ces résonances en deux groupes pouvant correspondre aux deux états de spin ([6]).

C'est pour apporter une information supplémentaire à cette question que la présente étude a été entreprise. D'une façon plus précise, nous avons essayé de répondre aux trois questions suivantes :

1° La probabilité de fission ternaire varie-t-elle de résonance en résonance ?

2° Le processus de fission ternaire (par exemple le spectre des rayons α) est-il différent d'une résonance à l'autre ?

3° Dans l'hypothèse d'une réponse affirmative à l'une au moins de ces questions, est-il possible de classer les résonances en deux groupes ? Si oui, existe-t-il une corrélation entre cette séparation et celle qui a été obtenue, soit par la distribution en masse des produits de fission, soit par les largeurs totales de capture radiative ([7]), soit par tout autre moyen qui pourrait apparaître ?

Description de la mesure. — La mesure a été faite par temps de vol de neutrons en utilisant l'accélérateur linéaire de Saclay comme source pulsée de neutrons et dans les conditions suivantes :

— Accélérateur : $f = 500$ c/s; $\Delta t = 1$ μs.

— Sélecteur de temps de vol : 1 000 canaux de 0,5 μs.

— Distance de vol : 6 m.

Le détecteur consiste en une chambre d'ionisation semblable à celle qui a été utilisée pour la mesure de la section efficace de fission du ^{235}U ([8]). A l'intérieur de cette enceinte, trois chambres séparées ont été montées de la façon suivante :

— Une contenant un dépôt d'uranium naturel pour la mesure de la fission.

— Une contenant quatre dépôts d'uranium enrichi à 45 % en ^{235}U, chacun d'eux étant recouvert d'une feuille d'aluminium de 3/100 de millimètre d'épaisseur.

— Une troisième identique à la précédente sauf pour les feuilles d'aluminium qui ont 6/100 de millimètre d'épaisseur.

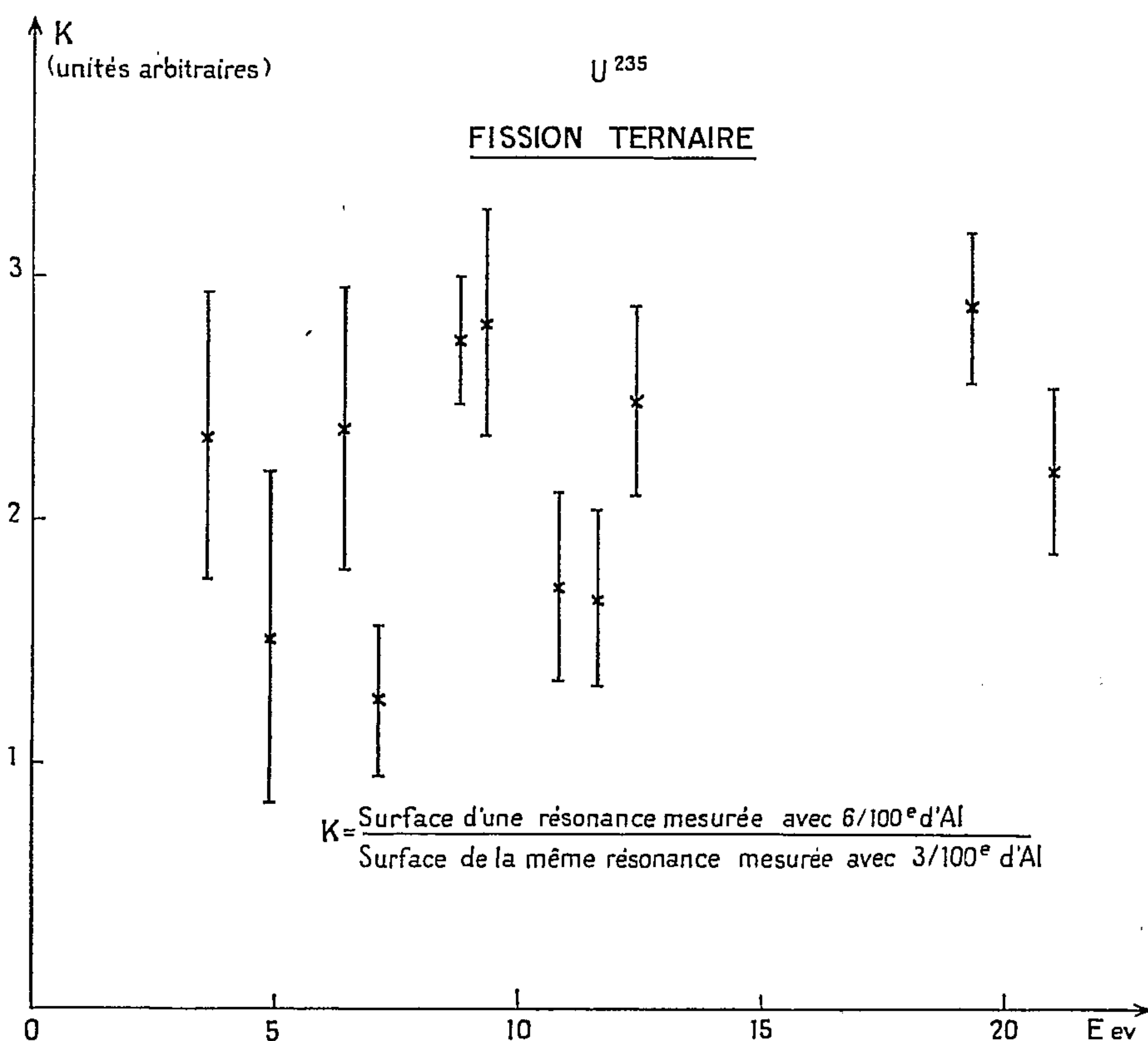


Fig. 1.

Les feuilles d'aluminium recouvrant les dépôts arrêtaient complètement les fragments de fission et les rayons α de radioactivité naturelle. Par contre, elles étaient partiellement transparentes aux rayons α de long parcours.

Résultats. — Onze résonances ont pu être séparées et étudiées entre 3 et 21 eV.

Les surfaces de ces résonances ont été mesurées dans les trois cas suivants : fission, fission ternaire avec 3/100 et 6/100 de millimètre d'aluminium. Les résultats sont les suivants :

1° Le rapport des surfaces correspondant aux deux épaisseurs d'aluminium varie de résonance en résonance (*fig.* 1) d'un facteur excédant largement la précision des mesures. Ceci permet déjà de répondre par l'affirmative à la deuxième question posée au début de cette Note.

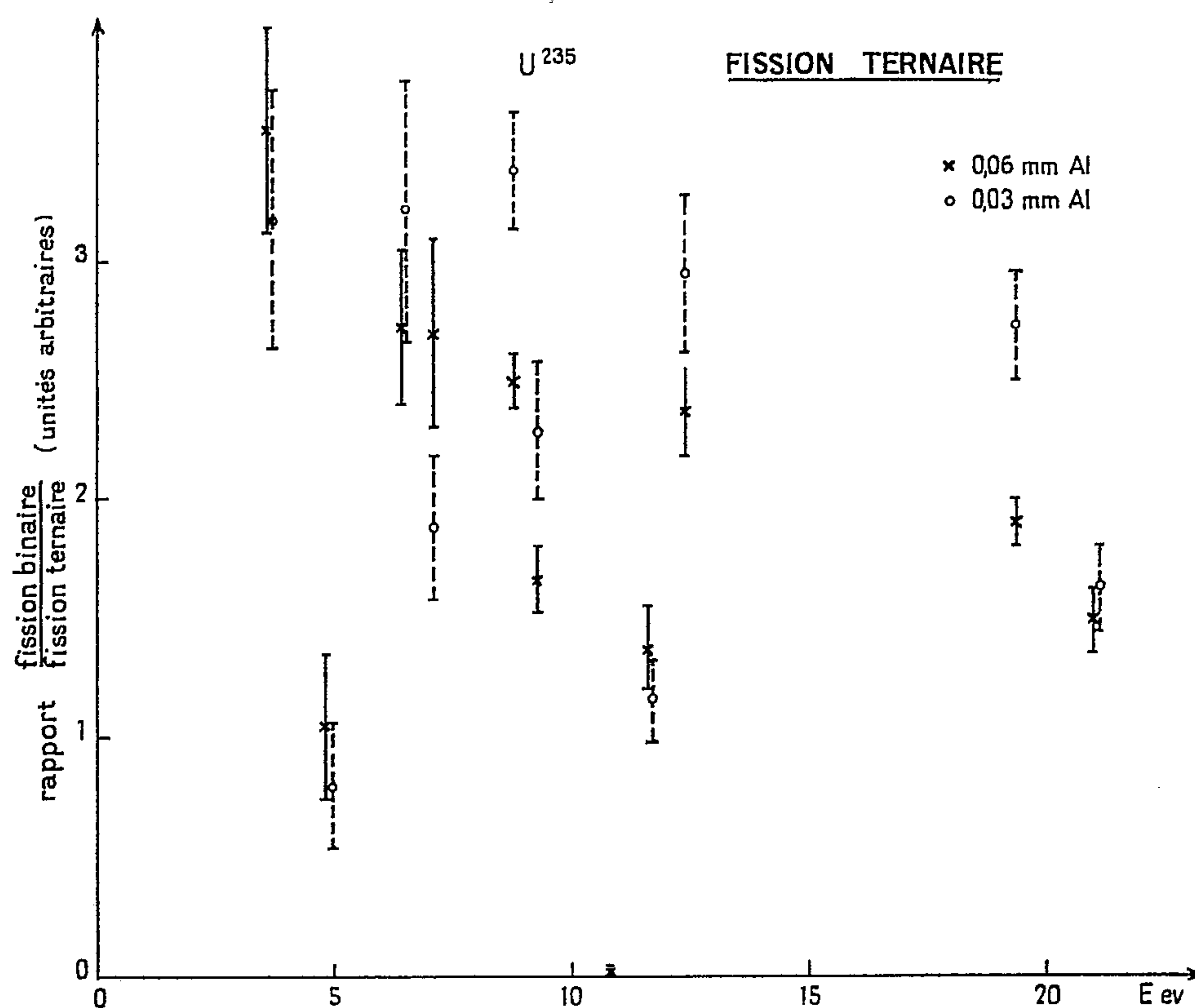


Fig. 2.

Ce résultat peut expliquer le désaccord entre plusieurs mesures de tripartition (deux mesures indépendantes de Columbia et les nôtres). Par exemple, la résonance à 10,80 eV n'apparaît pas dans les mesures de Columbia, probablement parce que le spectre α de cette résonance est relativement mou (*fig.* 1) et que le dépôt d'uranium utilisé à Columbia est épais (plaque de 0,125 mm d'épaisseur, soit 250 mg/m^2 contre 2 mg/cm^2 à Saclay).

2° Le rapport des surfaces correspondant à la fission et à la tripartition mesurée avec 3/100 de millimètre d'aluminium varie de résonance en résonance (*fig.* 2) sans que ceci puisse être expliqué par la perturbation

apportée par la feuille de 3/100 de millimètre. Ceci permet de répondre par l'affirmative à la première question.

3° Les tentatives de classer les résonances suivant leur probabilité de tripartition ou la dureté du spectre α de long parcours, ne permettent pas d'établir pour le moment une corrélation claire avec les résultats donnés en (6) ou (7). D'autres mesures vont être entreprises pour essayer de clarifier ce dernier point.

(*) Séance du 14 janvier 1963.

(1) W. J. WHITEHOUSE, *Progress in Nuclear Physics* (Academic Press, Inc., New York, 1952), 2, p. 159-163.

(2) RALPH A. NOBLES, *Phys. Rev.*, 126, 1952, p. 1508.

(3) F. NETTER et coll., Communication présentée à la *IIe Conférence internationale sur l'utilisation pacifique de l'énergie atomique*, Genève, 1958, n° 1188, Proc. n° 15, p. 418.

(4) W. W. HAVENS Jr, *Progress Report de l'Université Columbia*, C. U. (P. N. P. L.) 218, C. U. (P. N. P. L.) 219.

(5) A. BOHR, *Proceedings of the International Conference on the peaceful uses of Atomic Energy*, 2, n° 151, 1956, p. 911.

(6) G. A. COWAN et coll., *Phys. Rev.*, 122, 1961, p. 1286.

(7) A. MICHAUDON et coll., *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 712.

(8) A. MICHAUDON et coll., Rapport C. E. A. n° 1093.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Distributions angulaires des* ^{3}He *de la réaction* ^{6}Li $(p, \alpha)^3$He *de* 130 *à* 530 keV (*résultats expérimentaux*). Note (*) de M. **Henri Beaumevieille**, Mme **Nicole Longequeue** et M. **Jean-Pierre Longequeue**, transmise par M. Louis Néel.

La variation du coefficient b_2 des polynomes de Legendre pour la distribution angulaire de la réaction ^{6}Li $(p, \alpha)^3$He a été étudiée de 130 à 530 keV et est incompatible avec les hypothèses actuelles sur les états excités du ^{7}Be.

1. L'étude de la réaction ^{6}Li (p, α) a été reprise (1) de 130 à 530 keV avec l'accélérateur 600 kV Félici. Les conditions expérimentales sont identiques à celles décrites précédemment (2).

2. La courbe d'excitation (*fig.* 1) a été tracée à 90° (L) de 130 à 530 keV. Elle a été normalisée à 200 keV en utilisant les résultats de Sawyer (3).

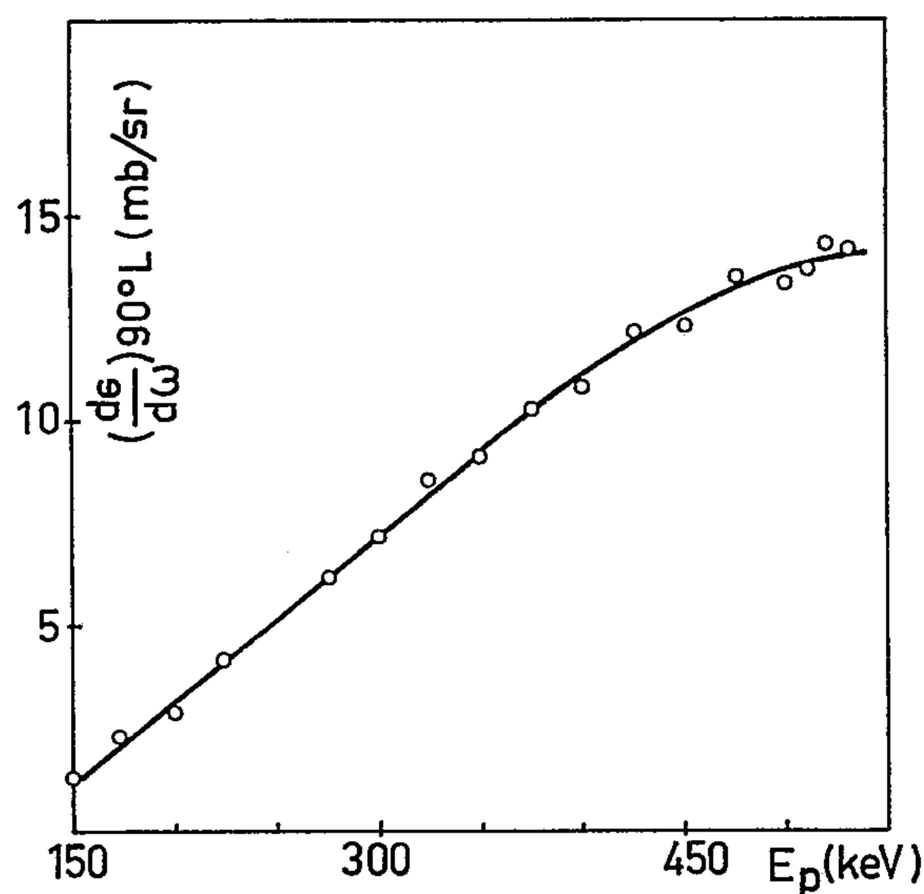


Fig. 1. — Courbe d'excitation de la réaction ^{6}Li (p, α) ^{3}He.

Les distributions angulaires ont été tracées pour neuf énergies entre 130 et 500 keV et six d'entre elles sont représentées (*fig.* 2). Les courbes ont été mises sous forme de polynomes en cos θ et les coefficients b_0, b_1, b_2 des polynomes de Legendre en ont été déduits, la normalisation étant faite en utilisant la courbe d'excitation tracée précédemment.

3. Le tableau donne la valeur des coefficients b_1/b_0 et b_2/b_0.

La variation des coefficients b_0, b_1, b_2 est représentée (*fig.* 3). Le signe et la variation du coefficient b_2 sont incompatibles avec les hypothèses formulées par Marion (4) (niveau $5/2^-$ à 1,85 MeV et $3/2^+$ aux environs de 1 MeV). L'interprétation théorique de ces résultats sera donnée ultérieurement en tenant compte des résultats récents sur la diffusion α-^{3}He (5) et ^{6}Li (p, p) (6).

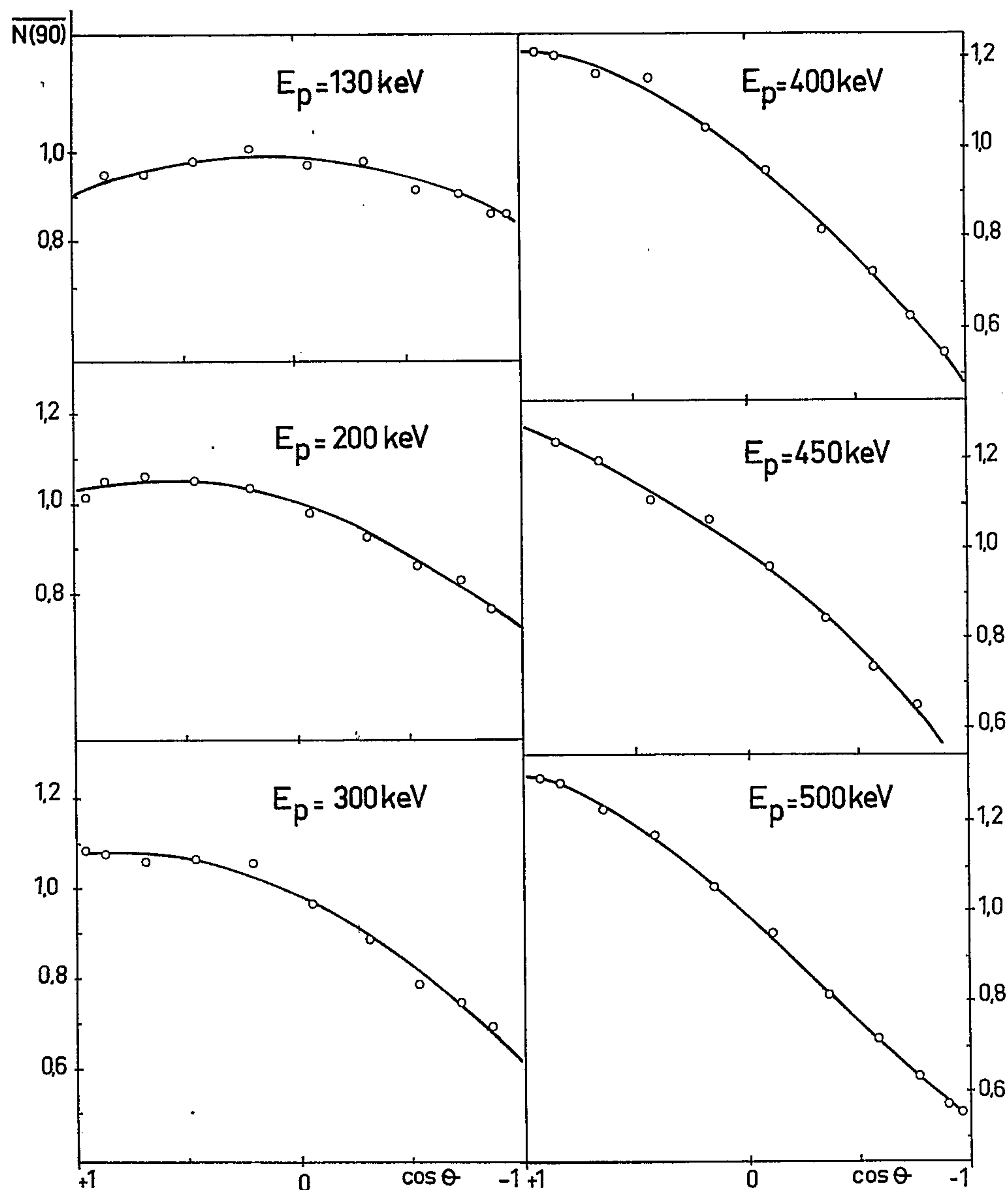


Fig. 2. — Distributions angulaires des ^{3}He de la réaction ^{6}Li (p, α) ^{3}He.

E_p.	$\frac{b_1}{b_0}$.	$\frac{b_2}{b_0}$.
130	0,35.10^{-1}	— 7,64.10^{-2}
150	1,07 »	— 6,6 »
200	1,64 »	— 8,7 »
300	2,39 »	— 9,5 »
350	2,4 »	—14 »
400	3,88 »	—10 »
450	3,93 »	— 7,2 »
500	4,31 »	— 4,3 »
640 (*)	4 »	0

(*) Résultats de Marion (1956).

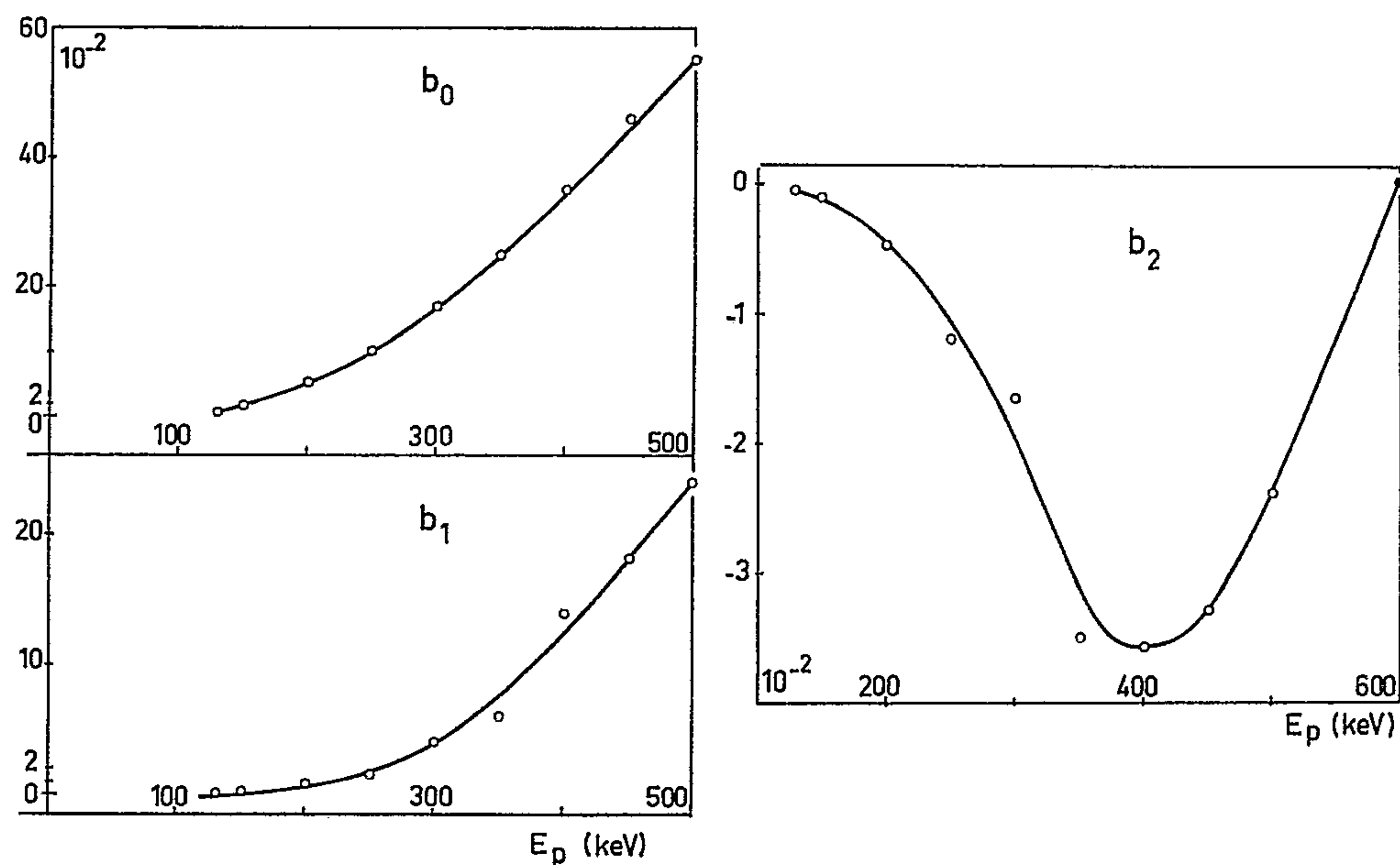


Fig. 3. — Coefficients b_0, b_1, b_2 des polynomes de Legendre des distributions angulaires.

(*) Séance du 21 janvier 1963.

(1) R. BOUCHEZ, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 346.

(2) H. BEAUMEVIEILLE, Mme N. LONGEQUEUE et J. P. LONGEQUEUE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1340.

(3) G. A. SAWYER et J. A. PHILLIPS, *Los Alamos Report* LA 1578, 1953.

(4) J. B. MARION, G. WEBER et F. S. MOZER, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 1402.

(5) T. A. TROMBELLO, P. D. PARKER et C. A. BARNES, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 7, 1962, p. 268.

(6) J. A. MAC CRAY, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 7, 1962, p. 434.

(Laboratoire de Physique nucléaire,
Centre d'Études nucléaires et *Université de Grenoble.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire du proton acétylénique dans les alkynes*-1. Note de M. **Pierre Jouve**, présentée par M. Jean Lecomte.

La position du signal de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) du proton acétylénique (—C≡C—H) a été déterminée pour des solutions diluées (dans CCl_4) de certains carbures, énynes, alcools, éthers et acétals, acétyléniques vrais. On examine l'influence de la conjugaison et de l'effet inductif du radical attaché au groupement éthynyl.

Des travaux antérieurs [(3), (4), (5)] ont apporté des données sur la position du proton acétylénique dans quelques carbures et éthers. Afin de poursuivre ces travaux, nous avons déterminé la fréquence de résonance de ce proton pour des alkynes-1 en solution dans CCl_4 à 60 MHz (Varian A 60).

Nous désignons par $\delta_{\infty CCl_4}$ la valeur du déplacement chimique, lorsque la dilution n'influence plus sa position. La courbe $\delta = f(N)$ (N, fraction molaire d'alkyne) présente un palier horizontal quand N est faible : les mesures de δ_∞, faites par extrapolation de la courbe (5) avant ce palier, donnent donc des valeurs un peu trop faibles. Nous avons utilisé un repère externe : 5 % TMS dans CCl_4, $\chi_r = 0{,}684 \cdot 10^{-6}$. Les résultats sont corrigés par la relation

$$(1) \qquad \delta_{\infty CCl_4} = \delta_{\text{observé}} + \frac{2\pi}{3}(\chi_r - \chi_{CCl_4}) \qquad \text{avec} \quad \chi_{CCl_4} = -0{,}691 \cdot 10^{-6}.$$

Nous prenons $\delta_{TMS} = 0$. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau I, dont nous tirons les conclusions suivantes :

1. *a*. La valeur de $\delta_{\infty CCl_4}$ (tableau I, 1 *a*) des carbures linéaires est voisine de $1{,}74 \cdot 10^{-6}$ (*fig.* 1). La *ramification*, sur le carbone en α par rapport à la triple liaison, amène un déplacement *vers les champs faibles*, contrairement à ce qu'on pourrait attendre de l'effet inductif (6).

b. La variation continue de $\delta_{\infty CCl_4}$ dans les α, ω-diynes (tableau I, 1 *b*) montre une *interaction sensible entre les triples liaisons en bout de chaîne :* la valeur de $\delta_{\infty CCl_4}$ tend vers celle des carbures monoacétyléniques, lorsque la chaîne s'allonge (*fig.* 1); mais l'interaction reste sensible plus loin qu'il n'est habituel dans les transmissions à travers les liaisons σ.

2. *a*. *L'effet de conjugaison* dans les énynes (tableau I, 2 *a*) déplace fortement la valeur du $\delta_{\infty CCl_4}$ vers les champs faibles : $1 \cdot 10^{-6}$ environ; il y a stabilisation par résonance.

b. L'effet de conjugaison, entre une triple liaison et un cycle benzénique en α (tableau I, 2 *b*), est de même sens, mais plus important que dans les énynes (nous étudierons ultérieurement l'effet de conjugaison de deux triples liaisons en α).

3. *a.* La valeur du $\delta_{\infty CCl_4}$ des alcools α acétyléniques (tableau I, 3 *a*) *est caractéristique de ces composés* (*fig.* 1), ainsi que, semble-t-il, des dérivés oxygénés en β par rapport à la triple liaison : acétals et éthers propargyliques (tableau I, 3 *b*). Nous constatons la position particulière vers les champs forts (*fig.* 1) du proton acétylénique des composés $H-C\equiv C-O-R$. Cette position serait en accord avec la forme mésomère $H-\overset{\curvearrowleft}{C}\equiv C-\overset{\curvearrowleft}{\overline{O}}-R$ [1].

TABLEAU I — $\delta_{\infty CCl_4}$ du Proton acétylénique

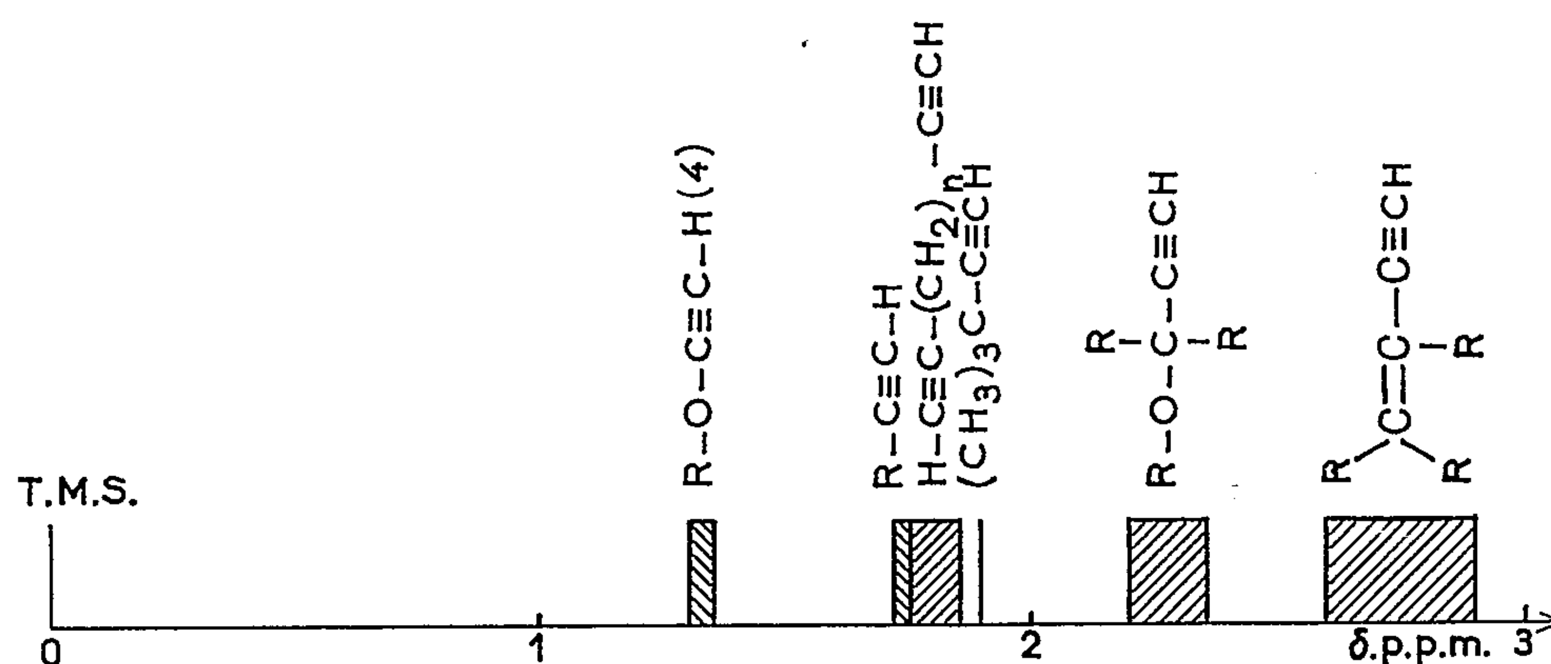
Composés	$\delta_{\infty CCl_4}$	Composés	$\delta_{\infty CCl_4}$
1 a) $CH_3-C\equiv CH$	1,76 (2)	1 b) $H-C\equiv C-(CH_2)_2-C\equiv CH$	1,84 (4)
$CH_3-CH_2-C\equiv CH$	1,75 (3)	$H-C\equiv C-(CH_2)_3-C\equiv CH$	1,82
$CH_3-(CH_2)_2-C\equiv CH$	1,75	$H-C\equiv C-(CH_2)_4-C\equiv CH$	1,80
$CH_3-(CH_2)_3-C\equiv C-H$	1,73 (3)	$H-C\equiv C-(CH_2)_5-C\equiv CH$	1,78
$CH_3-(CH_2)_4-C\equiv CH$	1,73 (5)		
$(CH_3)_3C-C\equiv CH$	1,87		
2 a) (cyclohexényl)$-C\equiv CH$	2,60	2 b) $C_6H_5-C\equiv CH$	2,92 (5)
$CH_2=C(CH_3)-C\equiv CH$	2,67	$HC\equiv C-C_6H_4-C\equiv CH$ (méta)	2,96
(cyclopentényl)$-C\equiv CH$	2,78	$HC\equiv C-C_6H_4-C\equiv CH$ (para)	3,06
$CH_2=C(C(CH_3)_3)-C\equiv CH$	2,80		
$CH_3-(CH_2)_2-CH=CH-C\equiv CH$	2,89		
3 a) $(CH_3)(C_2H_5)C(OH)-C\equiv CH$	2,20	3 c) $C_6H_5-CH(OH)-C\equiv CH$	2,46
$(CH_3)_2C(OH)-C\equiv CH$	2,24	$(C_6H_5)_2C(OH)-C\equiv CH$	2,69
$((CH_3)_3)(CH_3)C(OH)-C\equiv CH$	2,26	$(Br-C_6H_4)_2C(OH)-C\equiv CH$	2,77
$(C_2H_5)_2C(OH)-C\equiv CH$	2,27	3 d) $CH_2(O)-CH(O)-CH_2-C\equiv CH$; $O,O = C(CH_3)_2$	1,84
$CH_3-CHOH-C\equiv CH$	2,30	$(C_6H_5)_2C(OH)-CH_2-C\equiv CH$	1,89
$CH_2OH-C\equiv CH$	2,33	$CH_3-CH_2-CHOH-CH_2-C\equiv CH$	1,92
3 b) $(CH_3)_2C(-O-$tétrahydropyrannyle$)-C\equiv CH$	2,26	$CH_2OH-CH_2-C\equiv CH$	1,93
$CH_3-O-CH_2-C\equiv CH$	2,28		
$(C_2H_5-O)_2CH-C\equiv CH$	2,33		

Dans les composés oxygénés en β par rapport à la triple liaison, il n'est plus de conjugaison possible, et *seul le caractère électronégatif de l'oxygène* est en cause; nous l'avons vérifié en étudiant des composés γ oxygénés (tableau I, 3 *d*); la valeur de $\delta_{\infty CCl_4}$ tend vers celle des carbures correspondants.

b. Les cycles benzéniques en β du groupement éthynyl ont pour effet de *déplacer nettement la position du proton vers les champs faibles* (tableau I, 3 *c*). Ce déplacement est qualitativement comparable à ce que nous avons observé

à propos des énynes. Nous pouvons rapprocher ces effets de l'*activation homoallylique*, les orbitales électroniques de la triple liaison se conjuguant *partiellement* à celles du cycle.

Nous avons attribué (*fig.* 1) un certain domaine dans l'échelle des déplacements chimiques aux différents alkynes-1. L'effet de la conjugaison et l'effet inductif expliquent ces positions, exception faite pour le tertiobutylacétylène.



(1) J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High Resolution nuclear magnetic resonance*, Mc Graw Hill, 1959.

(2) J. N. Shoolery, L. F. Johnson et W. A. Anderson, *J. mol. Spectr.*, U. S. A., 5, nº 2, 1960, p. 110.

(3) B. Braillon et R. Romanet, 9e *Colloque Ampère*, Pise, 1960.

(4) W. Drenth et A. Lœwenstein, *Rec. trav. Chem.*, 81, 1962, p. 635.

(5) M. Kreevoy, H. B. Charman et D. R. Vinard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 197.

(6) M. Martin, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 736.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne, Paris* et *Laboratoire de Recherches de Chimie organique à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Courbes intensité-potentiel en milieu hydroxyde fondu. Étude du système* H_2-H_2O *sur électrodes de palladium.* Note (*) de MM. **Gilbert Kern**, **Paul Degobert** et Mme **Odile Bloch**, présentée par M. Paul Pascal.

Le tracé des courbes intensité-potentiel dans les bains d'hydroxydes fondus a mis en évidence la possibilité d'éliminer, par entraînement gazeux ou par réduction cathodique, l'eau qui limite le domaine d'électroactivité du bain. L'énergie d'activation de la diffusion de l'hydrogène à travers le palladium a été retrouvée sur les courbes d'oxydation anodique de l'hydrogène sur ce métal.

En relation avec les études entreprises pour sélectionner les électrodes et les électrolytes utilisables dans des piles à combustibles à haute température [(1), (2), (3)], il paraissait intéressant d'étudier les milieux constitués par des hydroxydes fondus.

L'étude expérimentale a été effectuée dans une demi-pile, analogue à celle décrite précédemment (1), en utilisant comme électrolyte, soit de la potasse pure (F : 360°C), soit l'eutectique KOH-NaOH (F : 185°C) (4). Le creuset est en alumine étanche de haute pureté (Degussit Al 23), qui semble bien résister à l'attaque par le bain fondu, contrairement à tous les métaux précieux (or, platine, palladium) qui, sans polarisation cathodique convenable, passent très rapidement en solution. Nous avons étudié, dans ces bains, le comportement d'électrodes à diffusion d'hydrogène : tubes borgnes de palladium d'épaisseur 0,5 mm, plongeant à une profondeur constante dans l'électrolyte, avec circulation intérieure d'hydrogène pour éviter des empoisonnements (5). De telles électrodes permettent de réaliser l'oxydation de l'hydrogène avec des densités de courant importantes (6).

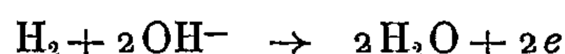
Le système est formé de trois électrodes de constitution identique :

— une électrode de travail, alternativement anode et cathode;

— une contre-électrode : lorsque cette électrode est anode, l'oxydation de l'hydrogène, qui diffuse, évite le passage du palladium en solution;

— une électrode de comparaison basée sur l'équilibre H_2-H_2O, qu'on montrera plus loin être réalisé à la surface de l'électrode. On déterminera, dans ces conditions, le comportement de l'électrode de travail, non par rapport à une électrode de référence fixe, mais par rapport à l'électrode à hydrogène dans le même milieu.

La figure 1 représente le déplacement des courbes anodiques et cathodiques en fonction du temps, lorsqu'on réalise un barbotage d'hydrogène dans le bain. On constate que le palier anodique d'oxydation de l'hydrogène :



$$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e$$

a une hauteur fixe. Par contre, les paliers attribuables à la réduction cathodique de l'eau :

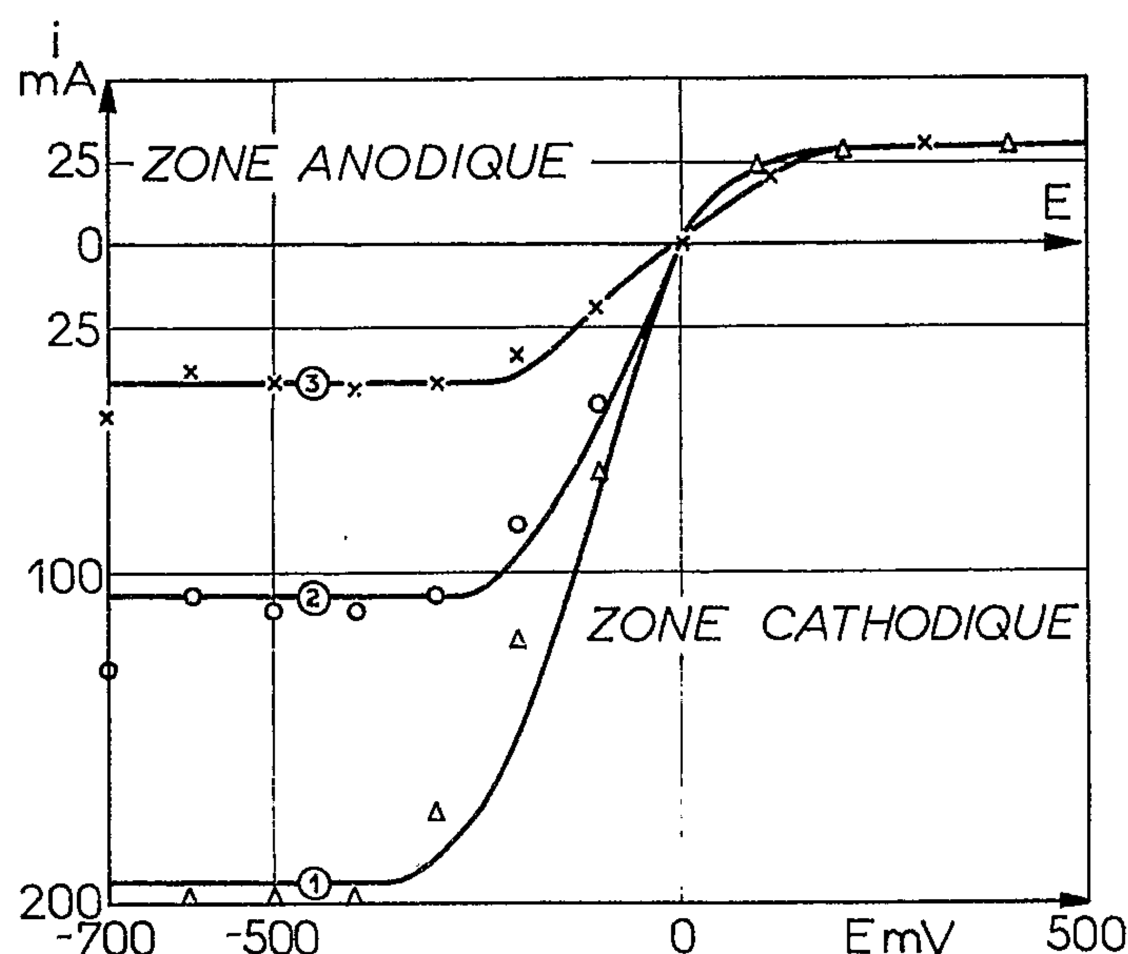


$$2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2$$

variables en fonction du temps, indiquent un entraînement progressif, par le gaz, de l'eau contenue dans l'hydroxyde. Nous avons appliqué à ces courbes l'équation de la courbe intensité-potentiel dans le cas d'un système rapide :

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{i - i_{ox}}{i_{Red} - i},$$

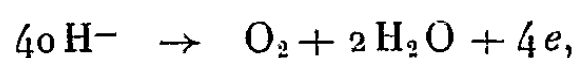
en supposant que le nombre d'électrons échangés est égal à 1 et en prenant pour i_{Red} et i_{ox} les valeurs moyennes correspondant aux paliers de diffusion. Les points expérimentaux se placent de façon satisfaisante sur les courbes théoriques. La réaction est donc rapide, et l'hypothèse de départ se trouve confirmée.



Courbes intensité-potentiel dans l'eutectique KOH-NaOH.

Fig. 1. — Étude de l'élimination de l'eau à 300°C.
(1) après 1 h 45; (2) après 4 h; (3) après 7 h.
× o Δ : Points expérimentaux.

Le domaine d'électroactivité, déduit de ces courbes dans le cas où l'eau a été pratiquement éliminée, est d'environ 1800 mV à 300°C. Un calcul thermodynamique approximatif du potentiel de décomposition de la soude à la même température, basé sur les études de Ginzburg et Popov ([7]), donne E = 2,6 V. La comparaison entre ces deux valeurs nous indique qu'il est vraisemblablement impossible d'atteindre la réaction anodique

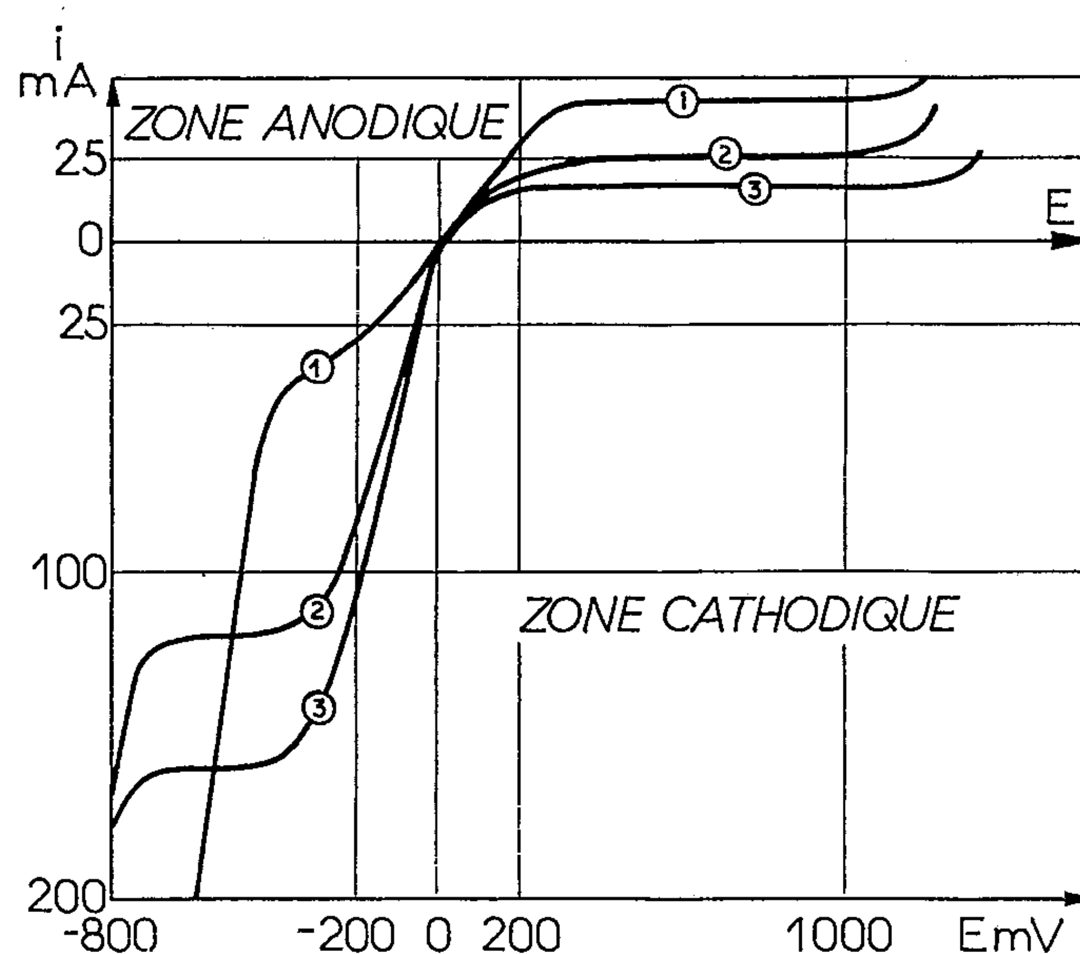


$$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e,$$

l'oxydation du palladium se produisant à des potentiels inférieurs. On constate effectivement la présence de palladium dans le bain par suite

de l'attaque, soit de l'électrode de travail, soit de la contre-électrode, chaque fois qu'on s'écarte notablement de la valeur du potentiel d'équilibre.

Nous avons reproduit, sur la figure 2, l'évolution du palier d'oxydation de l'hydrogène et du mur de réduction cathodique en fonction de la température. Le palier de diffusion de l'hydrogène croît avec la température, et la vitesse d'élimination de l'eau est d'autant plus faible que la température est plus basse. On remarque également un élargissement du domaine d'électroactivité, quand on diminue la température, ce qui était prévisible thermodynamiquement, la valeur absolue de l'énergie libre de formation



Courbes en traits pleins : courbes théoriques calculées à partir des paliers de diffusion.

Fig. 2. — Influence de la température.
Barbotage préalable d'hydrogène durant 4 h.
(1) 400°C; (2) 300°C; (3) 200°C.

de l'hydroxyde étant une fonction décroissante de la température. Le calcul de l'énergie d'activation pour la diffusion de l'hydrogène dans le palladium, dans le domaine de température 200-450°C, donne, en appliquant l'équation d'Arrhénius, $E_a \simeq 3\,500$ cal/mole. Un calcul semblable, effectué à partir des valeurs de perméabilité du palladium indiquées par Lombard et Eichner ([8]) entre 350 et 450°C donne, pour l'énergie d'activation, une valeur de 3 700 cal/mole, en bon accord avec la valeur que nous avons déterminée.

Le comportement du système H_2-H_2O sur électrodes de palladium semble donc correspondre aux équations classiques gouvernant les équilibres électrochimiques, à la différence près que les intensités anodiques sont contrôlées par la diffusion de l'hydrogène dans le métal et non dans

l'électrolyte. Ces études devront toutefois être complétées par la mise au point d'une électrode de référence fixe, qui permettrait d'établir une échelle des potentiels d'équilibre.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) P. Degobert et O. Bloch, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 10, 1962, p. 1887.
(2) J. Polart, P. Degobert et O. Bloch, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 515.
(3) J. Polart et P. Degobert, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2103.
(4) G. von Hevesy, *Z. physik. Chem.*, 73, 1910, p. 667.
(5) A. S. Darling, *Platinum Meth. Rev.*, 2, n° 1, 1958, p. 16.
(6) Rapport intérieur L.S.P., 1963.
(7) M. M. Popov et D. M. Ginzburg, *J. Gen. Chem.* (U. S. S. R.), 26, 1956, p. 971.
(8) V. Lombard et C. Eichner, *Bull. Soc. Fr.*, 53, 1933, p. 1176.

(Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.
Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique,
Comité de transformation des Énergies.)

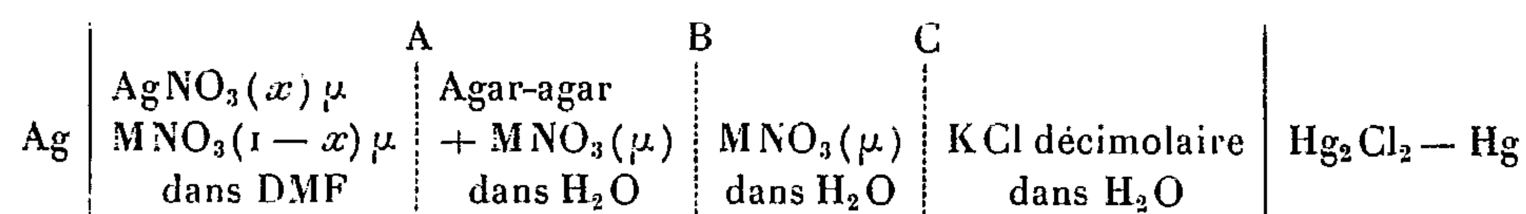
ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude du potentiel normal de l'électrode d'argent à 25°C dans la diméthylformamide (DMF).* Note (*) de M. **Henri Chateau** et Mlle **Marie-Claude Moncet**, présentée par M. Georges Champetier.

Pour évaluer le produit de solubilité de AgBr et AgI dans la DMF on a déterminé le potentiel normal E^0_{Ag} de l'électrode d'argent dans ce solvant. La formation importante d'ions complexes entre les ions Ag^+ et les ions halogène exclut l'emploi d'électrodes à sel d'argent et l'on a dû, pour la mesure de E^0_{Ag} utiliser une chaîne électrolytique à deux solvants, l'eau et la DMF. L'électrode de référence au calomel est aqueuse, tandis que l'électrode indicatrice plonge dans la DMF contenant du $AgNO_3$.

Les caractéristiques physiques de la DMF utilisée ont été publiées antérieurement ([1]).

Les différentes phases permettant le calcul de E^0_{Ag} sont :

1° Mesure à 25°C de la f. é. m. de la chaîne I :



où M représente le sodium ou le potassium et μ la force ionique égale à l'une des trois valeurs choisies : 0,1, 0,05 et 0,02 M en $AgNO_3$.

2° Se basant sur la valeur de la constante de dissociation à 25° du $AgNO_3$ en solution dans la DMF [(1), (2)], on a calculé les valeurs du coefficient d'activité stœchiométrique du $AgNO_3$ pour les forces ioniques utilisées ($\leq$ 0,1 M).

3° La d. d. p. en A de la chaîne I ne peut être mesurée et doit être évaluée par une méthode théorique.

4° La somme des d. d. p. de jonctions en B et C de la chaîne I est déterminée à l'aide d'une pile analogue à la chaîne I, mais où l'eau est substituée à la DMF.

Mesures de la f. é. m. de la chaîne I. — En reportant sur un graphique les variations de la f. é. m. à μ constant, en fonction de log $(AgNO_3)_{total}$, où $(AgNO_3)_{total}$ est la concentration en $AgNO_3$ dissous, on obtient toujours des droites (*fig.*) de pentes très voisines de 59,1 mV. Cette observation permet d'écrire $E_{mV} = a + 59{,}1 \log (AgNO_3)_{total}$, où a est une constante dépendant de μ. La reproductibilité des mesures est de $\pm$ 3 mV lorsqu'on change le joint d'agar-agar et de $\pm$ 1 mV lorsque ce joint n'est pas renouvelé.

Concentration et activité du nitrate d'argent dans la DMF. — Si c est la concentration molaire du nitrate alcalin, on obtient simultanément,

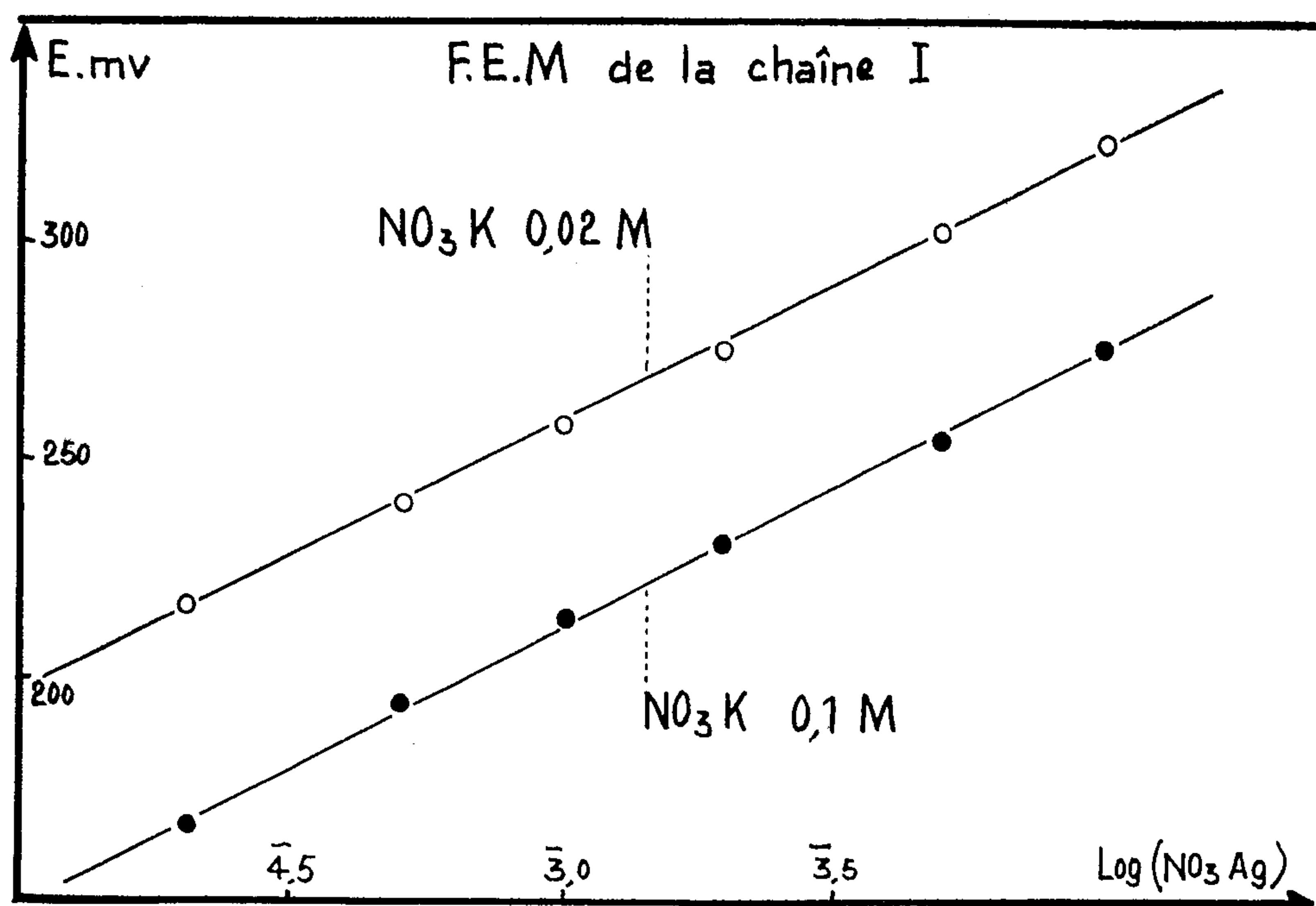
par méthode graphique, le coefficient d'activité y et le coefficient de dissociation α de ce sel en utilisant les deux relations

$$y = \frac{-1{,}594\,\alpha c}{1+1{,}2\,\alpha c} \quad \text{et} \quad k = \frac{c\alpha^2 y^2}{1-\alpha},$$

où k est la constante de dissociation du nitrate alcalin dans la DMF [4,3.10^{-2} pour KNO_3 et 2,3.10^{-2} pour $NaNO_3$ ([3])].

En représentant par des [ ] les activités et par des ( ) les concentrations on peut écrire $[NO_3^-] = c\alpha y$ et $[Ag^+] = (Ag^+)y$.

L'étude critique des mesures de la constante de dissociation K du $AgNO_3$ dans la DMF conduit à adopter la valeur de 2,75.10^{-3}.



En associant les relations ci-dessus avec la valeur de K, on obtient

$$(Ag^+) = (AgNO_3)_{tot}\frac{K}{K + c\alpha y^2}.$$

Si α' représente le coefficient de dissociation de $AgNO_3$, le coefficient d'activité stœchiométrique γ_{AgNO_3} du $AgNO_3$ s'écrit

$$\gamma_{AgNO_3} = \alpha' y = \frac{K}{K + c\alpha y^2}y.$$

A titre d'exemple, en milieu NO_3K 0,1 M l'activité d'une solution 10^{-2} M en $AgNO_3$ dissous est égale à 6,52.10^{-4} M.

Correction des potentiels de jonctions liquides. — La détermination de la somme des d. d. p. de jonctions liquides en A et B + C de la chaîne I a donné les résultats suivants : avec KNO_3 : $1{,}5 \pm 3 + 5 \pm 2 = 6{,}5$ mV ± 5; avec $NaNO_3$: $3 \pm 3 + 5 \pm 2 = 8$ mV ± 5.

Les valeurs absolues de ces corrections sont à retrancher des valeurs absolues des f. é. m. expérimentales obtenues avec la chaîne I.

Potentiel normal E^0_{Ag} *dans la DMF.* — Afin de diminuer l'influence des erreurs accidentelles, on a interpolé graphiquement tous les résultats. Le potentiel normal apparent E'^0_{Ag} pour chaque concentration en nitrate alcalin est calculable par la relation $E'^0_{Ag} = E_{exp} - 59,1 \log [Ag^+] + E_{cal} - \pi$, où E_{exp} est la f. e. m. expérimentale de la chaîne I, $[Ag^+]$ l'activité des ions argent, E_{cal} le potentiel de l'électrode au calomel et π la correction due aux jonctions liquides.

Le potentiel apparent $E'^0_{Ag(c)}$ dans l'échelle molaire est ensuite porté en fonction de μ et la valeur $E^0_{Ag(c)}$ est obtenue par extrapolation à μ nul. On obtient ainsi $E^0_{Ag(c)} = 0,810$ V en milieu KNO_3 et $E^0_{Ag(c)} = 0,815$ V en milieu $NaNO_3$. L'écart entre ces deux valeurs est de l'ordre de grandeur des incertitudes de calcul des jonctions liquides.

En moyenne, on peut adopter $E^0_{Ag(c)} = +\,0,812 \pm 0,003$ V pour potentiel normal dans l'échelle molaire, soit $E^0_{Ag(m)} = +\,0,810 \pm 0,003$ V dans l'échelle molale. Ces valeurs sont exprimées par rapport à une électrode à hydrogène standard *aqueuse*.

Étant donné l'imprécision relative sur E^0_{Ag} nous considérons le résultat de ce travail comme une approche raisonnable et non définitive.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) H. Chateau et M. C. Moncet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2875.
(2) J. E. Prue et P. J. Sherrington, *Trans. Faraday Soc.*, 5, 1961, p. 1795.
(3) D. P. Ames et P. G. Sears, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 16.

(Laboratoire de Recherches de la Société Kodak Pathé, 30, rue des Vignerons, Vincennes, Seine.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la purification du cuivre désoxydé de haute conductibilité sur son aptitude à la recristallisation.* Note (*) de M. **Jacques Le Héricy**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente (1), nous avons indiqué les caractéristiques de la recristallisation du cuivre de haute pureté (99,999 %) et du cuivre de « zone fondue verticale », après un fort écrouissage. Nous rapportons ici les résultats d'une étude analogue effectuée sur des cuivres de moins grande pureté :

— Le cuivre O. F. H. C., dont certaines impuretés peuvent être mises en solution solide de façon variable suivant le traitement thermique. Pour avoir un métal de référence mieux défini, nous avons étudié le cas du cuivre O. F. H. C. fondu en creuset de graphite sous vide de 10^{-4} à 10^{-5} mm de mercure; ce traitement a réalisé une mise en solution d'impuretés, mais aussi une certaine purification. La teneur en impuretés en solution solide est caractérisée par la résistance électrique relative, mesurée à 20,4°K sur un fil parfaitement recristallisé, $\rho_H = R_{20,4^\circ K}/R_{293^\circ K} = 82.10^{-4}$.

— Le cuivre de double électrolyse, préparé à partir de cuivre O. F. H. C. suivant la méthode de l'anode soluble en bain de sulfate de cuivre-acide sulfurique, sous faible différence de potentiel (0,10 à 0,15 V) avec une densité de courant de 2,5 A/dm². La cathode a été fondue ensuite sous vide comme précédemment. La pureté du métal obtenu est caractérisée par une résistance électrique relative à basse température de $\rho_H = 29.10^{-4}$.

— Du cuivre de « zone fondue » (ZF_3), fait à partir du cuivre O. F. H. C., en nacelle de graphite sous atmosphère d'argon dans les conditions décrites antérieurement (2). La pureté de l'échantillon étudié (9-10 cm de la tête) est caractérisée par une résistance électrique relative à basse température de $\rho_H = 52.10^{-4}$.

Comme dans l'étude antérieure (1), les échantillons sont écrouis de 96 % (3) par laminage unidirectionnel avec refroidissement à 0°C entre les passes. Les grains de recristallisation sont mis en évidence par attaque au sulfhydrate d'ammonium. Nous avons porté sur la figure 1 la vitesse de germination et la vitesse de croissance des plus gros grains en fonction de l'inverse de la température absolue des recuits.

La recristallisation du cuivre O. F. H. C. a été étudiée entre 132 et 195°C. La taille des plus gros grains ne dépasse pas 20 à 30 μ, et la recristallisation complète est très longue à atteindre.

Le cuivre de double électrolyse et le cuivre de « zone fondue » (ZF_3) recristallisent à des températures plus basses que celles du cuivre O. F. H. C. : entre 78 et 132°C pour le premier et entre 56 et 100°C pour le second. La taille des plus gros grains est de l'ordre de 100 et 300 μ respectivement. Le gain de pureté obtenu sur le cuivre de zone fondue permet

d'atteindre des vitesses de croissance et de germination très voisines de celles observées sur les cuivres les plus purs que nous avons pu étudier (cuivre de haute pureté 99,999 % et cuivre de zone fondue flottante) [1]. Le cuivre de double électrolyse présente des vitesses de croissance et de germination plus faibles que celles du cuivre de zone fondue, alors que sa résistivité électrique à basse température laisserait penser qu'il est plus pur, donc plus apte à recristalliser : cette anomalie doit provenir du fait que les deux modes de purification n'éliminent pas les mêmes impuretés, et que certaines d'entre elles peuvent avoir des effets très différents sur la résistivité électrique et sur la recristallisation. D'autre part, pour ces

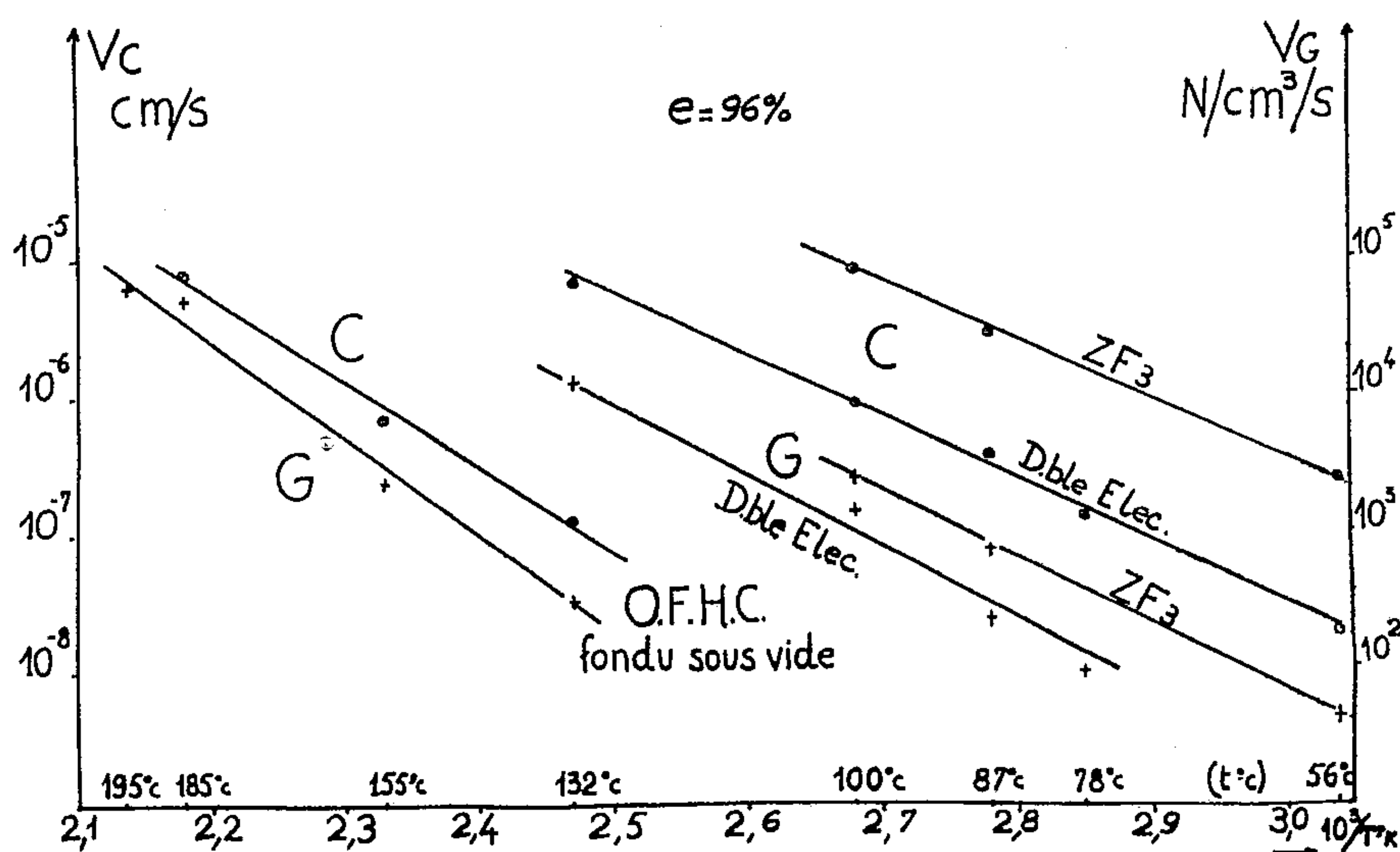


Fig. 1. — Variations des vitesses de germination V_G et de croissance V_C en fonction de l'inverse de la température absolue des recuits.

deux qualités de cuivre, la fin de la recristallisation est très longue à obtenir, correspondant à une germination et une croissance très différentes du début.

Par ailleurs, nous avons étudié la recristallisation de bandes laminées en suivant, en fonction de la durée des recuits isothermes, l'évolution de leur résistivité électrique à 20,4°K rapportée à la résistivité idéale du cuivre à 293°K, $\rho'_H = \rho_{20,4^\circ K}/\rho_{i\,293^\circ K}$ [4]. Avant la recristallisation se produit une faible évolution de la résistivité, d'autant plus importante que le métal est moins pur; elle n'excède pas toutefois 12 % de l'évolution totale dans le cas du cuivre O. F. H. C. On peut constater sur la figure 2 que la recristallisation du cuivre de double électrolyse est très lente à 100°, alors que celle du cuivre de zone fondue ZF_3 commence rapidement, comme dans le cas des cuivres plus purs donnés en comparaison, mais se termine très lentement. L'énergie d'activation de l'évolution de la résistivité électrique est variable avec le taux de cette évolution vers la fin

de la recristallisation et d'une façon d'autant plus marquée que le métal est moins pur. On trouve ici une analogie avec le cas des aluminiums impurs [(4), (5)]. Le tableau I donne les valeurs de l'énergie d'activation entre 10 et 75 % de cette évolution pour les cuivres de diverses puretés,

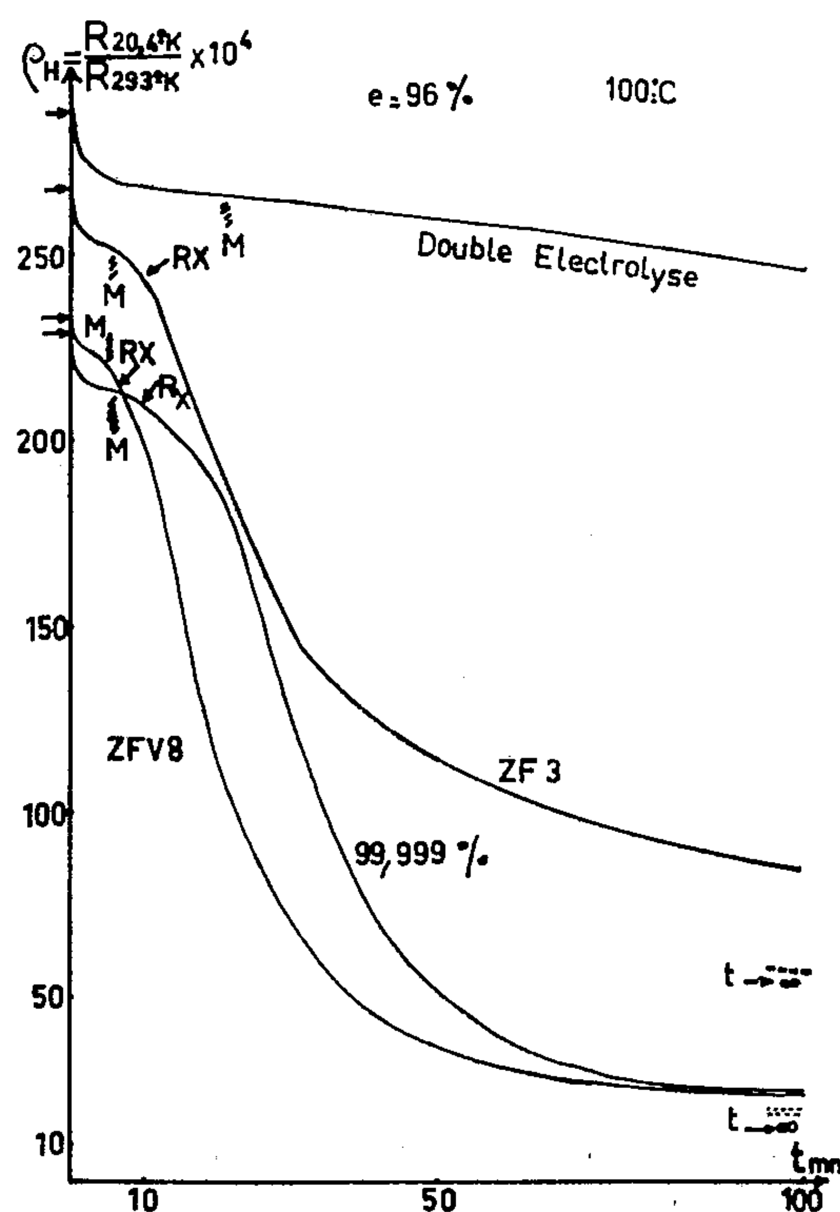


Fig. 2.— Variations de la résistance électrique relative, au cours de recuits à 100°C, du cuivre de double électrolyse et du cuivre de zone fondue ZF_3, comparées à celles du cuivre 99,999 % et du cuivre de zone fondue verticale ZFV_8. Les symboles RX et M indiquent les temps de recuit pour lesquels la recristallisation est décelable par diffraction des rayons X ou par micrographie.

étudiés ici ou antérieurement. Elles sont comparables, dans la plupart des cas, à celles de la croissance ou de la germination. Les valeurs relatives au cuivre 99,999 % et au cuivre O. F. H. C. sont voisines de celles trouvées par d'autres auteurs (6).

TABLEAU I.

Énergie d'activation en kilocalories par atome-gramme.

Cuivre.	Croissance.	Germination.	ρ'_H.
ZFV_8 10 p.	$19,2 < \Delta H < 20,2$	$22,3 < \Delta H < 23,7$	$19,2 < \Delta H < 19,8$
99,999 %	$19,4 < \Delta H < 20,2$	$22,3 < \Delta H < 23,3$	$19,4 < \Delta H < 19,8$
Double électrolyse	$20,4 < \Delta H < 21$	$21 < \Delta H < 25$	$24 < \Delta H < 25$
ZF_3	$19,2 < \Delta H < 20,4$	$21 < \Delta H < 23,3$	$18,8 < \Delta H < 19,2$
O.F.H.C fondu sous vide.	$27 < \Delta H < 30$	$31 < \Delta H < 35$	$30 < \Delta H < 32$

En conclusion, l'aptitude à la recristallisation du cuivre O. F. H. C. a donc été améliorée par les traitements de purification par électrolyse ou par « zone fondue », puisque le domaine de température de la recristallisation est abaissé de 130-200 à 50-100°C. Le meilleur comportement des cuivres purifiés peut s'expliquer par leurs teneurs plus faibles en argent et en antimoine ([7]), éléments connus pour leur grande influence sur ce phénomène (tableau II). Le cuivre de double électrolyse se caractérise

TABLEAU II.

Teneurs en argent et antimoine des cuivres étudiés, exprimées en parties par millions (0,0001 % *poids*).

	O.F.H.C. fondu sous vide.	Cuivre de double électrolyse.	Cuivre de zone fondue ZF_3.
Argent	9	6,4	3,1
Antimoine	1,7	9.10^{-3}	7.10^{-4}

par une recristallisation plus lente que celle du cuivre de « zone fondue ». Ce dernier, par contre, recristallise d'une façon identique à celle des cuivres de plus haute pureté (99,999 % et cuivre de zone fondue verticale) mais s'en distingue par les temps de recuit plus longs pour atteindre l'état complètement recristallisé. Il apparaît donc que les cuivres purifiés, étudiés dans ce travail, gardent encore la trace du cuivre O. F. H. C. d'origine.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

([1]) J. LE HÉRICY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1687.

([2]) J. LE HÉRICY, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1385.

([3]) (Épaisseur initiale — épaisseur finale) épaisseur initiale = 96 %.

([4]) $\rho'_H = \rho_H/(1 - \rho_H)$ (O. DIMITROV, *Thèse*, Paris, 1960).

([5]) C. FROIS et O. DIMITROV, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 53, n° 10, 1962, p. 643-648.

([6]) V. A. PHILIPS et A. A. PHILIPS, *J. Inst. Met.*, 81, 1952-1953, p. 185; L. E. TANNER et S. V. RADCLIFFE, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 1161; B. F. DECKER et D. HARKER, *J. Metals*, 2, 1950, p. 887; J. T. MICHALAK et W. R. HIBBARD Jr, *J. Metals*, 2, 1957, p. 101.

([7]) Impuretés dosées par irradiation aux neutrons par M. Cuypers et Ph. Albert au Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Déformation plastique de monocristaux imparfaits d'uranium α par fluage au-dessus de* 550°C. Note (*) de MM. **Jean-Pierre André** et **Pierre Grenier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le fluage des monocristaux d'uranium α au-dessus de 550°C s'effectue essentiellement par glissement. La chaleur d'activation pour le fluage est supérieure à celle trouvée pour les polycristaux. Une explication est proposée en relation avec la stabilité de la polygonisation des cristaux préexistant au fluage, celle-ci étant due à leur mode de croissance par changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons établi que l'énergie d'activation pour le fluage des polycristaux d'uranium α au-dessus de 550°C a une valeur constante, égale à 42 ± 2 kcal, voisine de l'énergie d'autodiffusion. La présente étude concerne le comportement au fluage de monocristaux d'uranium de pureté nucléaire courante ([2]) dans ce même domaine de températures.

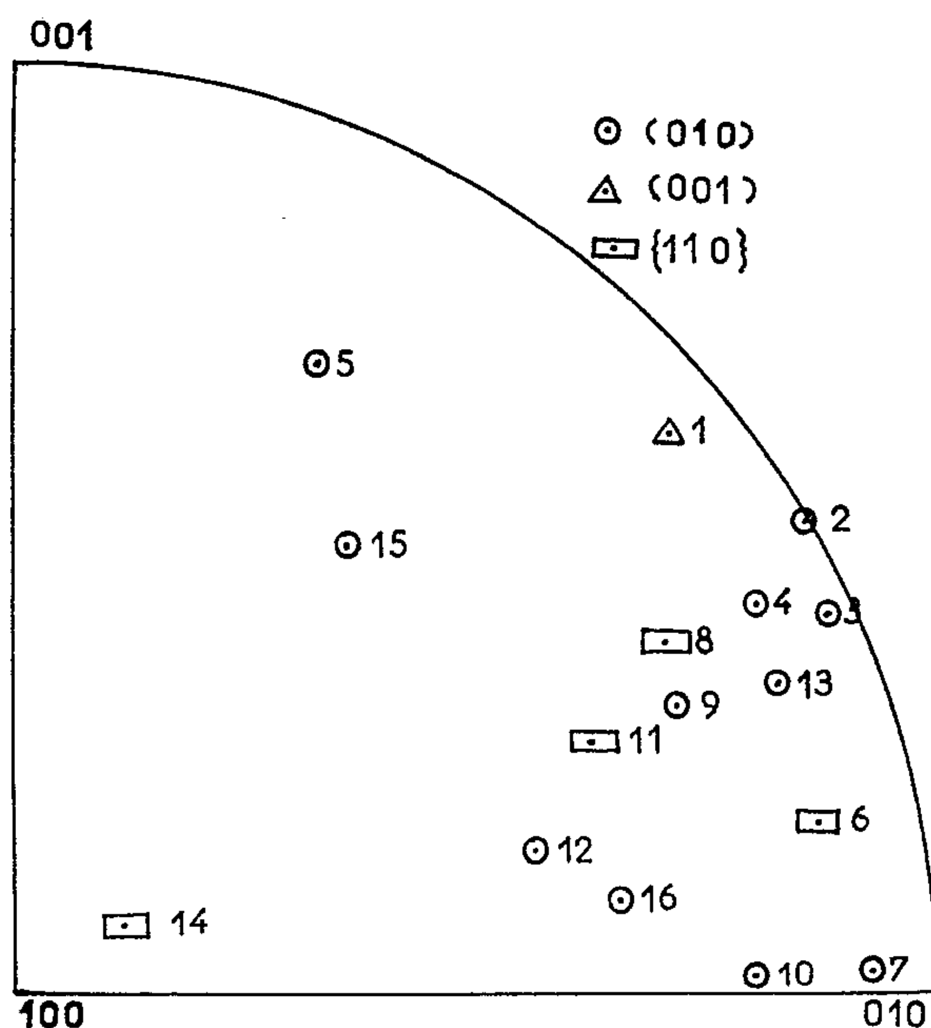
Les monocristaux utilisés, obtenus par la méthode de changement de phase ([3]), sont ensuite polis dans un bain acétochromique ([4]) pour permettre l'identification au microscope des modes de déformation durant le fluage. Les éléments de la déformation ont été déterminés par la méthode des lieux de pôle.

Sur la figure 1 sont reportées les différentes orientations des cristaux étudiés ainsi que les modes de déformation subis par chacun d'eux au cours du fluage. Dans le domaine de températures étudié (550-640°C), nous avons observé que la déformation s'effectue essentiellement par glissement en accord avec les observations de Llyod et Chiswik ([5]) et Butcher ([6]). Nous avons pu mettre en évidence l'un ou l'autre des trois systèmes de glissement (001) [100], (010) [100] et $\{110\}$ $\langle 110 \rangle$. Suivant l'orientation du cristal, le glissement observé est généralement celui prévu par la loi de Schmid. Les seules exceptions sont les cristaux 5 et 15 qui présentent le glissement (010) au lieu du glissement (001) attendu. Il est possible cependant que ce dernier soit aussi présent à l'état de glissement fin inaccessible à l'observation micrographique par les moyens classiques.

Lorsque la tension résolue sur le plan et la direction de glissement est supérieure à la tension de cisaillement critique, après une brève période de fluage primaire *plus courte que celle observée sur les polycristaux*, la déformation a lieu à vitesse constante. Le rapport des durées de fluage primaire de monocristaux et de polycristaux est de l'ordre de 1 à 10.

L'examen micrographique des cristaux avant et après fluage ne révèle aucun changement sensible dans *la position* des sous-joints initiaux alors que les diagrammes de Laue avant et après fluage indiquent une *augmentation de la désorientation* entre sous-grains. Ceci apporte une preuve directe de l'augmentation du nombre de dislocations dans les sous-joints initiaux.

On n'*observe pas d'autre part* au microscope de *nouveaux sous-joints à l'intérieur des sous-grains initiaux*, ce qui prouve que le réarrangement des nouvelles dislocations apportées par le fluage a lieu uniquement dans les sous-joints préexistant au fluage.



L'étude de la variation de la vitesse de fluage avec la température donne, pour l'énergie d'activation, des valeurs plus grandes que la valeur obtenue sur les polycristaux (tableau I).

TABLEAU I.

Énergies d'activation pour le fluage en phase α de monocristaux imparfaits d'uranium.

Échantillons.	T_1 (°K).	T_2 (°K).	T_m (°K).	ΔT.	e'_1 ($10^{-4}\,\Delta l/l$ par heure).	e'_2 ($10^{-4}\,\Delta l/l$ par heure).	$\frac{e'_2}{e'_1}$.	Q (kcal/mole).	$\sigma_{\text{résolue}}$ (g/mm²).
11....	860	879	869	19	45	98	2,16	64,8	370
	879	894	886	15	45	90	2,00	72,6	370
15....	816	832	824	16	21	45	2,14	64,6	275
	814	836	825	22	16,5	51	3,09	63,8	275
	824	837	830	12	27	51	1,89	73,1	275
	826	837	832	11	33	60	1,82	75,2	275
	826	847	836	21	33	90	2,72	67,1	275
	832	847	840	15	42	90	2,14	71,5	275
16....	836	863	850	27	7	27	3,85	72,0	440
	863	887	875	24	27	80	2,96	69,0	440
	895	908	901	13	26	46	1,77	69,8	340

Ces différentes observations montrent l'importance du fait que les monocristaux utilisés présentent avant fluage une polygonisation. Selon

Cahn ([7]), la contraction de volume que subit le cristal au cours de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ engendre des tensions internes suffisamment fortes pour provoquer le fluage du métal et la formation de sous-joints. La détermination des axes de rotation reliant entre eux deux sous-joints voisins ([7]), confrontée avec les prévisions théoriques de Ball et Hirsch ([8]) révèle que les sous-joints contiennent en général des dislocations de deux systèmes de glissement différents, soient G_1 et G_2.

Dans nos expériences au contraire, le monocristal polygonisé se déforme par fluage suivant *un seul* système de glissement G_1. Les dislocations ainsi créées, qui resteraient empilées entre les sous-joints à basse température peuvent au-dessus de 550°C monter par diffusion hors de leur plan de glissement. Leur réarrangement ultérieur au sein du sous-joint nécessite un surcroît d'énergie thermique dû à la présence dans le sous-joint de dislocations caractéristiques du glissement G_2.

En conclusion, ces différentes observations soulignent la stabilité de la polygonisation initiale dans l'uranium de pureté nucléaire courante et suggèrent que le fluage des monocristaux d'uranium dans le haut de la phase α est contrôlé par plusieurs mécanismes mettant en jeu la montée des dislocations hors des plans de glissement et leur réarrangement ultérieur au sein des sous-joints préexistant au fluage.

(*) Séance du 4 février 1963.

([1]) J. P. André et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2159.

([2]) Les teneurs en 10^{-6} des principales impuretés sont : Fe, 22; Al, 150; Cr, 20; Cu, 20; Ni, $<$ 4; Si, $<$ 20; K, $<$ 20; Li, $<$ 2; Mg, $<$ 10; Na, $<$ 5; P, $\leq$ 50; C, 90.

([3]) J. Mercier, D. Calais et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 110.

([4]) A. Robillard, R. Boucher et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1367.

([5]) L. T. Lloyd et H. H. Chiswik, *IIe Conférence internationale de Genève sur les utilisations pacifiques de l'énergie atomique*, 151, 1958, p. 1713.

([6]) B. R. Butcher, *The deformation of α uranium at 450 and 500°C, A. E. R. E.*, R. 28/98.

([7]) R. W. Cahn et Mrs H. Tomlinson, *J. Nucl. Mat.*, n° 1, 1960, p. 88-89.

([8]) C. J. Hall et P. B. Hirsch, *Phil. Mag.*, 7e série, 46, 1955, p. 1343; 8e série, 2, 1957, p. 977.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relations entre la déformation plastique par laminage et la recristallisation de monocristaux de fer.* Note (*) de MM. **Richard Penelle**, **Jean Mion** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des monocristaux de fer sont déformés par laminage unidirectionnel à la température ambiante. Suivant l'orientation du plan et de la direction de glissement par rapport à la direction de laminage et à la direction normale correspondant à l'effort de compression due au laminage, les cristaux se divisent en deux groupes : les cristaux « mous » qui se déforment rapidement et présentent au cours du recuit une période d'incubation très longue, les cristaux « durs » qui se déforment lentement et recristallisent très rapidement par recuit à basse température (600°C).

Nous avons étudié par microscopie électronique et optique le comportement à la déformation plastique par laminage et la recristallisation ultérieure de monocristaux de fer de diverses orientations, qui ont été préparés par écrouissage critique. La figure 1 représente la projection stéréographique des pôles de la surface des cristaux et de la direction parallèle à celle du laminage.

Les monocristaux ont été laminés de 82 % soit :

— par forte réduction d'épaisseur à chaque passe : plus de 0,1 mm;

— par faible réduction d'épaisseur : inférieure à 0,02 mm.

Seul le laminage à faibles passes permet de distinguer un comportement différent des monocristaux suivant leur orientation. Pour obtenir une réduction d'épaisseur donnée, certains cristaux dits « mous » demanderont un nombre de passes beaucoup plus réduit que d'autres cristaux appelés « durs ».

Cette différence apparaît liée à l'orientation du plan et de la direction de glissement possibles par rapport à la direction de laminage et à la normale à la surface du monocristal. La première direction est assimilable à un effort de traction et la seconde à un effort de compression.

Soient les angles :

λ_C entre la direction de compression et celle d'un glissement du type $\langle 111 \rangle$;

φ_C entre la direction de compression et la normale à un plan de glissement du type $\{110\}$, $\{112\}$ ou $\{123\}$;

λ_T entre la direction de laminage et celle de glissement $\langle 111 \rangle$;

φ_T entre la direction de laminage et la normale au plan de glissement [(1), (2), (3)].

La scission pour le système de glissement de type $\langle 111 \rangle$ est

$$\tau_{\langle 111 \rangle} = \sigma \cos \lambda_T \cos \varphi_T + \rho \cos \lambda_C \cos \varphi_C,$$

où σ et ρ sont les contraintes de traction et de compression. Si l'on admet en première approximation que $\sigma = \rho$, on a

$$\tau_{\langle 111 \rangle} = \sigma (\cos \lambda_T \cos \varphi_T + \cos \lambda_C \cos \varphi_C),$$

$\tau_{\langle 111 \rangle}$ serait maximale si $\lambda_T = \varphi_T = \lambda_C = \varphi_T = 45°$.

Ainsi un cristal est « mou » si la scission est nettement supérieure pour un seul des systèmes de glissement possible. C'est le cas du cristal n° 7 (*fig.* 2 et 3). Le cristal est « dur » dans le cas contraire, comme le cristal n° 10 (*fig.* 4 et 5).

L'examen de lames minces écrouies au microscope électronique par transmission montre des écheveaux de dislocations sensiblement normaux à la direction de laminage [(4), (5)] : les cristaux durs ont une densité de dislocations et d'écheveaux plus importante (*fig.* 2 et 3) que les cristaux mous (*fig.* 4 et 5) pour un même taux d'écrouissage. On peut interpréter ceci par une interaction entre divers systèmes de glissement actifs qui

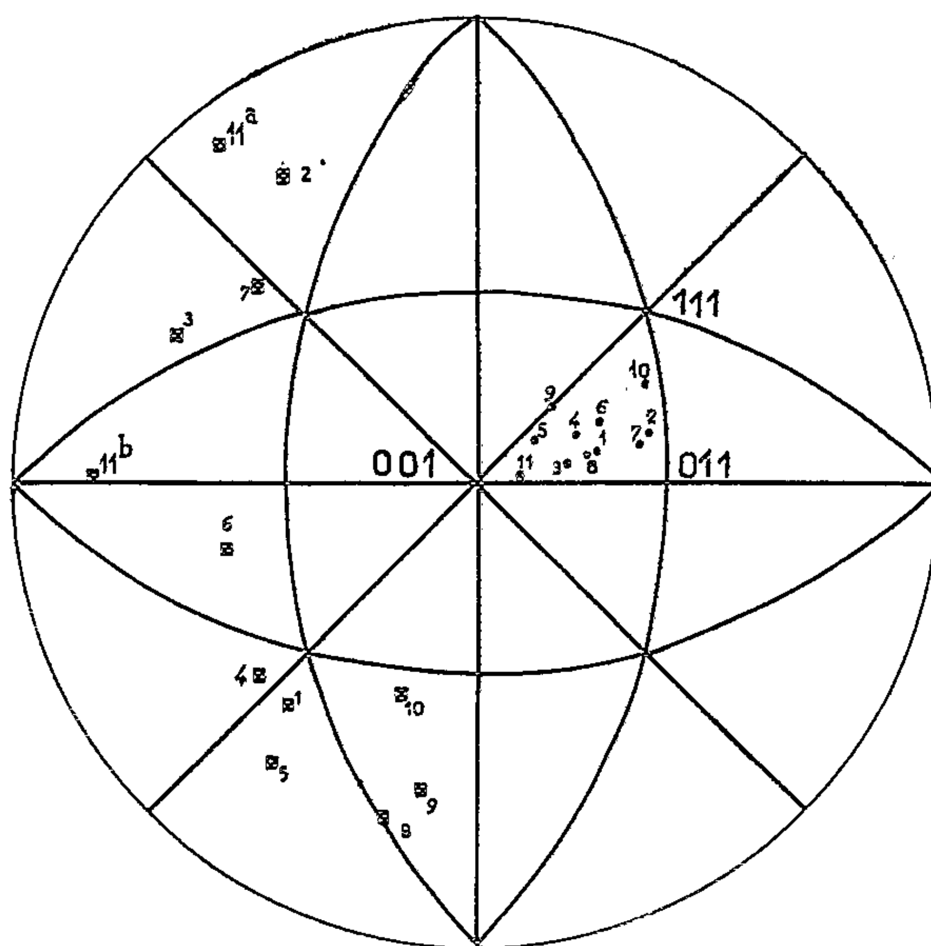


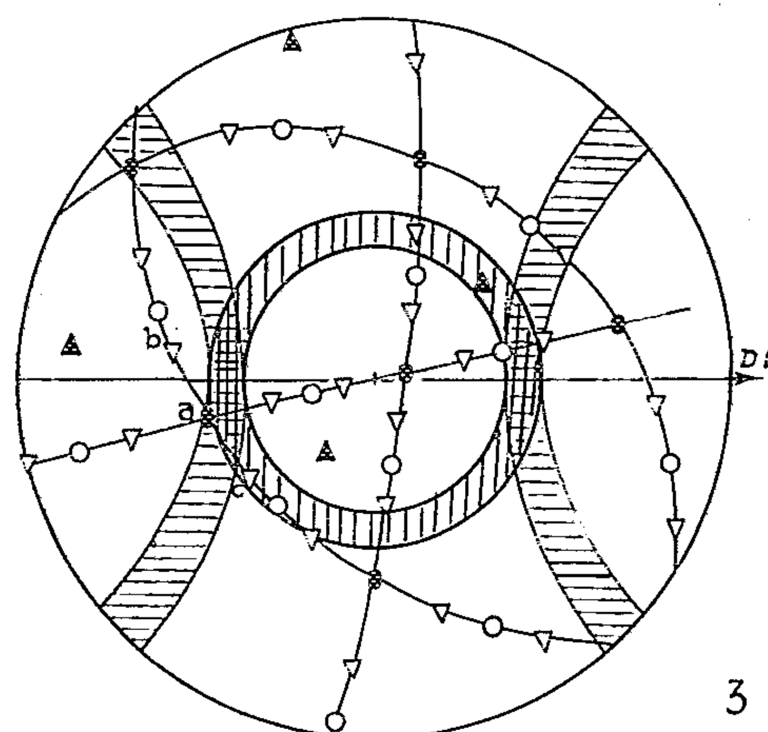
Fig. 1. — Projection stéréographique des pôles de la surface des monocristaux et de la direction cristallographique dans chaque cristal parallèle à celle du laminage.

crée des empilements de dislocations d'autant plus denses que le cristal est plus dur. La désorientation des blocs d'écrouissage parallèlement à la direction de laminage est de l'ordre de 20°.

Le second fait le plus significatif est le comportement très différent au recuit à basse température (600°C) des cristaux mous et durs : la durée de recuit nécessaire pour obtenir une recristallisation complète varie de 30 mn pour les cristaux durs à plus de 48 h pour les cristaux mous.

Pour confirmer l'importance de l'orientation relative du plan de glissement par rapport à la direction de laminage, on a prélevé deux échantillons dans un même monocristal n° 11 en modifiant la direction du laminage. (pôles 11 *a* et 11 *b* de la figure 1). Selon nos hypothèses, le cristal 11 *a* est plus mou que le cristal 11 *b*. De fait, pour un même taux d'écrouissage et un même recuit de 1 h 15 mn à 600°C, le cristal 11 *b* présente un très







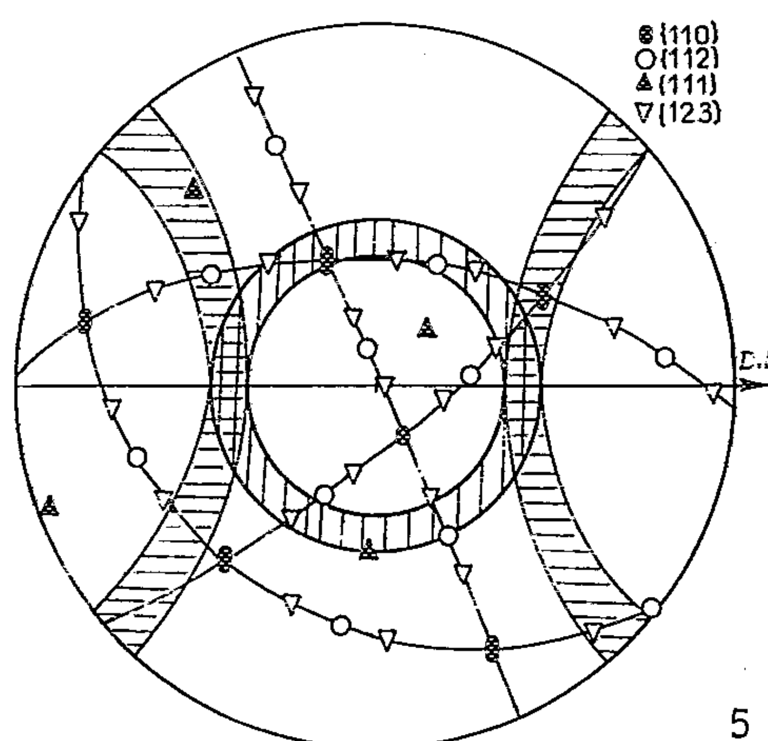


Fig. 2. — Forte densité d' « écheveaux » de dislocations dans un cristal « dur » écroui de 82 % développés dans une direction sensiblement normale à celle du laminage. (G × 18 000.)

Fig. 3. — Projection stéréographique de l'orientation d'un cristal « dur ». On a reporté les pôles des plans { 111 } ▲, { 110 } ●, { 112 } ○ et { 123 } ▽ ainsi que les lieux des pôles se trouvant entre 40 et 50° de l'axe de compression (zones à hachurés verticales) et entre 40° et 50° de la direction de laminage (zone à hachures horizontales).

Fig. 4. — Réseau moins dense de dislocations dans un cristal « mou » écroui de 82 %. (G × 18 000.)

Fig. 5. — Même représentation pour un cristal « mou » dont l'un des pôles { 110 } *a* se trouve à la fois situé dans les deux zones hachurées, donc simultanément à quelque 45° de la normale et de la direction de laminage. Les scissions correspondent aux pôles *a*, *b*, *c* (respectivement plan (110) et les deux plans { 123 } symétriques) sont 0,842, 0,810 et 0,766. *a* est donc le plan le plus actif pour la déformation.

grand nombre de grains de recristallisation alors que le cristal 11 *a* n'en présente pratiquement pas : par contre, il apparaît fortement polygonisé avec une orientation voisine de celle qu'il possédait avant laminage, à la rotation près du cristal due au laminage.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) B. JAOUL et Mme D. GONZALEZ, *J. Mech. Phys. Solids*, 9, 1961, p. 16.
(2) A. OPINSKY et R. SMOLUCHOWSKI, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 1380 et 1488.
(3) E. A. CALNAN et C. I. B. CLEWS, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 1508.
(4) J. L. WALTER et E. F. KOCH, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 1059.
(5) HSUN HU, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 1112.
(6) W. R. HIBBARD Jr et W. R. TULLY, *Trans. A. I. M. E.*, 221, 1961, p. 336.

(Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Étude par trempe de défauts réticulaires dans le cuivre.* Note (*) de M. **Claude Budin**, Mmes **Françoise Denayrou**, **Annie Lucasson** et M. **Pierre Lucasson**, présentée par M. Francis Perrin.

Les auteurs ont effectué des trempes du cuivre sous atmosphère d'hydrogène et mesuré les variations correspondantes de la résistivité électrique. En tenant compte de la contribution du gaz dissous, les résultats expérimentaux conduisent à une énergie de formation des lacunes de 1,17 ± 0,05 eV. La restauration de la résistivité électrique initiale s'effectue en deux étapes, centrées autour de — 80 et 0°C respectivement. La deuxième étape qui possède une énergie d'activation de 0,80 ± 0,02 eV pourrait correspondre au mouvement des lacunes gelées par trempe.

Un métal porté dans le vide à la température T possède à l'équilibre thermodynamique une concentration en lacunes :

(1) $$C_l = \exp\left(\frac{S}{k}\right)\exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right),$$

où S est la variation d'entropie de vibration, E_f la variation d'énergie interne du cristal par formation d'une lacune, k la constante de Boltzmann, T la température absolue.

S'il se trouve plongé dans un gaz à la pression p, dont la solubilité soit s et l'énergie de dissolution E_s, à l'équilibre thermodynamique, il existe une concentration en atomes de gaz dissous :

(2) $$C_g = Sp,$$

où

(3) $$S = S_0 \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right)$$

et

(4) $$S_0 = \text{Cte}\, p^{-\frac{1}{2}} \quad \text{(loi de Sievert)}.$$

Si les concentrations C_l et C_g restent faibles ($< 10^{-5}$) il est vraisemblable que C_l n'est pas modifiée par la présence des atomes de gaz dissous dans le métal.

Une trempe rapide, jusqu'à une température T_0 suffisamment basse pour que les atomes dissous et les lacunes soient immobiles, permet de « geler » dans le métal l'état d'équilibre à la température T. Par rapport à la résistivité du métal à l'équilibre à la température T_0, on notera une variation

(5) $$\Delta\rho = \rho_l C_l + \rho_g C_g,$$

où ρ_l et ρ_g sont la résistivité électrique due à une concentration unité de lacunes et de gaz respectivement. Lorsque C_g est connue, il est possible de déterminer ρ_g et finalement, d'étudier C_l. La relation (1) permet alors de déterminer E_f.

Nous avons utilisé cette méthode pour étudier la formation des lacunes dans le cuivre où, jusqu'ici, des techniques plus directes donnaient des résultats divergents. En effet, R. O. Simmons et R. W. Balluffi ([1]) trouvent que la concentration des lacunes à l'équilibre thermodynamique peut être représentée par la relation

$$(6) \qquad C'_l = 4,48 \exp \frac{-1,17(\pm 0,11\,\text{eV})}{kT}.$$

G. Airoldi et al. ([2]) trouvent par trempe sous argon une énergie de formation $E_f = 1,0 \pm 0,1$ eV. W. Schüle et ses collaborateurs ([3]) font état d'une détermination de E_f :

$$E_f = E_{AD} - E_M = 0,97 \pm 0,04\,\text{eV},$$

où $E_{AD} = 2,05 \pm 0,02$ eV est l'énergie d'autodiffusion du cuivre ([5]) et E_M une énergie de mouvement attribuée à des lacunes au cours de ces expériences. Si l'on adopte le même facteur d'entropie que dans (6), on a alors

$$(7) \qquad C''_l = 4,48 \exp \frac{-0,97(\pm 0,04\,\text{eV})}{kT}.$$

A la température de fusion, C''_l est plus de dix fois supérieur à C'_l, ce qui est tout à fait en accord avec les résultats expérimentaux de G. Airoldi, si l'on suppose que $\rho_l = 1\,\mu\Omega.\text{cm}$ par pour-cent de lacunes.

La présence d'une atmosphère d'hydrogène empêche l'oxydation du cuivre à haute température. La solubilité de l'hydrogène dans le cuivre a été mesurée, par une technique insensible à la présence des lacunes, par W. Eichenauer ([4]), et trouvée égale à

$$(8) \qquad C_H = 1,68.10^{-3}.p^{\frac{1}{2}} \exp \frac{-0,373\,\text{eV}}{kT}$$

en demi-molécules dissoutes par atome de cuivre. Ici $E_s = 0,373$ eV. D'autre part, la bonne conductibilité thermique de l'hydrogène permet des vitesses de trempes importantes. Il paraît donc indiqué d'utiliser ce gaz.

Les échantillons étudiés sont des fils de cuivre de 0,1 mm de diamètre fournis par Johnson Mattheys et de pureté 99,999 %. Après soudure par point, effectuée sous argon, de fils d'amenée de courant et de prises de tension, ces fils sont courbés selon une circonférence disposée horizontalement dans une ampoule. Celle-ci est alors remplie d'hydrogène sous la pression atmosphérique, plongée partiellement dans un bain d'azote liquide et les échantillons subissent un recuit de 3 h à 600°C. Les contrôles aux rayons X montrent, qu'après ce traitement, les échantillons sont constitués de gros grains, traversant tout le diamètre du fil.

L'ampoule est ensuite retirée du bain, vidée, remplie à nouveau d'hydrogène sous la pression atmosphérique, puis plongée dans un bain d'azote liquide. Les échantillons sont alors chauffés par passage de courant

continu et leur température contrôlée à $\pm 5^{o}C$ près. Les trempes s'effectuent par coupure du courant. Les vitesses de trempe calculées concordent avec celles mesurées à l'oscillographe cathodique. Elles sont d'environ 25 000°C/s. Les résistivités électriques sont mesurées par une méthode potentiométrique classique, avec une précision de $\pm 2.10^{-11}\Omega$.cm.

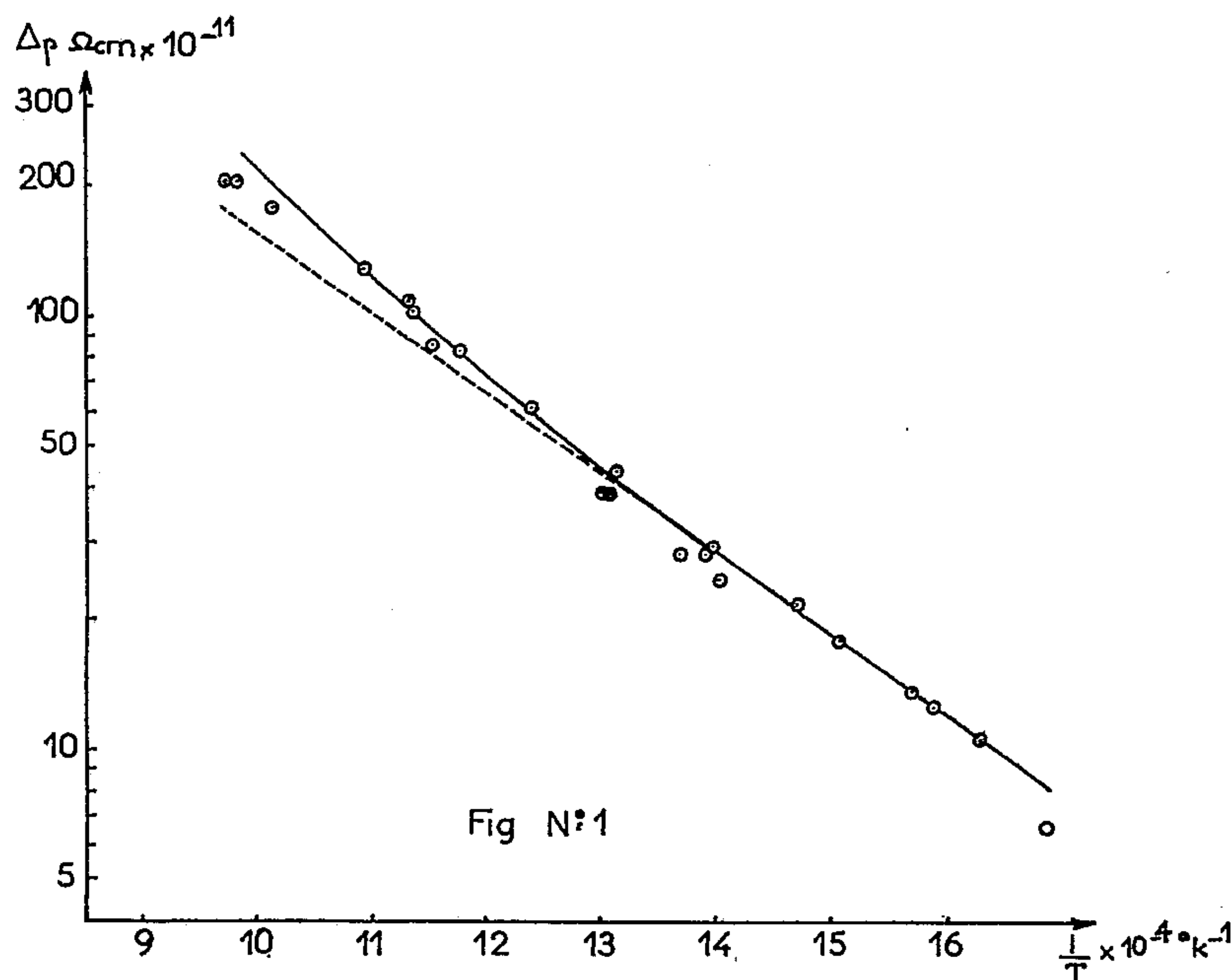


Fig. 1. — Augmentations mesurées de résistivité électrique dans le cuivre en fonction de la température de trempe.

——— Courbe $\Delta\rho = \rho_l C_l + \rho_{\rm H} C_{\rm H}$, où $\rho_l = \rho_{\rm H} = 1\ \mu\Omega$.cm/%.

------- Droite $\Delta\rho = \rho_{\rm H} C_{\rm H}$, où $\rho_{\rm H} = 1\ \mu\Omega$.cm/%.

Sept échantillons ont subi plusieurs dizaines de trempes à partir de températures comprises entre 300 et 750°C; ils ont donné des résultats concordants. La figure 1 représente une courbe : $\text{Ln}(\Delta\rho) = f(1/T)$ des augmentations de résistivité $\Delta\rho$ en fonction de l'inverse de la température de trempe. Nous avons cherché les fonctions de la forme (5) qui soient en accord avec ces résultats expérimentaux. Aux températures de trempes inférieures à 500°C, on a $C_l \ll C_{\rm H}$, et l'on trouve $\rho_{\rm H} = 0{,}94 \pm 0{,}03\ \mu\Omega$.cm par pour-cent d'atomes d'hydrogène. La relation (7) ne donne alors un bon accord avec nos résultats que si $\rho_l = 0{,}1\ \mu\Omega$.cm par pour-cent de lacunes — valeur qui paraît trop faible d'un ordre de grandeur — mais dans ce cas, elle est en désaccord avec les résultats de G. Airoldi ([2]). La relation (6) donne toujours un excellent accord avec nos résultats en prenant $\rho_l = 1{,}1 \pm 0{,}3\ \mu\Omega$.cm par pour-cent de lacunes à condition que $E_f = 1{,}17 \pm 0{,}06$ eV.

Nous avons effectué des recuits isochrones (*fig.* 2) et isothermes (*fig.* 3) des fils trempés. Ces recuits montrent l'existence de deux étapes de restau-

ration de la résistivité électrique initiale. L'une centrée autour de — 80°C, correspond à une énergie d'activation d'environ 0,4 eV. La seconde centrée autour de 0°C relève d'une cinétique d'ordre 1, avec une énergie d'activation de $0,80 \pm 0,02$ eV. La première énergie d'activation est égale à

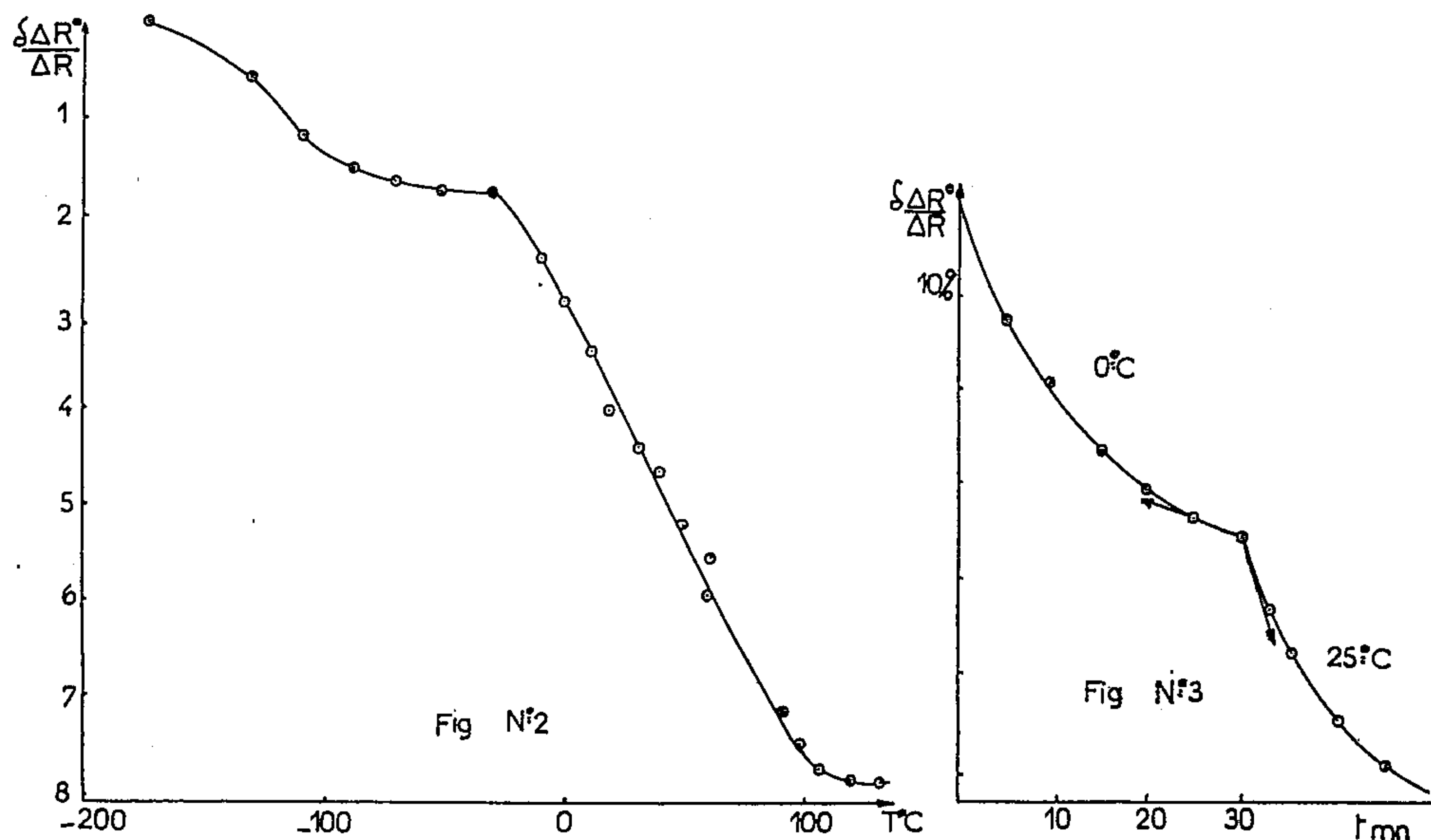


Fig. 2. — Recuits isochrones.
Chaque point correspond à un recuit de 10 mn à la température indiquée.
Fig. 3. — Recuits isothermes.

l'énergie de mouvement de l'hydrogène (¹). Nous attribuons la seconde étape au mouvement des monolacunes. La somme $E_f + E_M = 1,97 \pm 0,08$ eV est alors en assez bon accord avec l'énergie d'autodiffusion du cuivre : $E_{AD} = 2,05 \pm 0,02$ eV trouvée par A. Kuper (⁵).

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(¹) R. O. SIMMONS et R. W. BALLUFFI, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, (II), 7, 1962, p. 233.

(²) G. AIROLDI, G. BACCHELLA et F. GERMAGNOLLI, *Phys. Rev. Let.*, 24, 1959, p. 145.

(³) W. SCHÜLE, A. SEEGER, H. RAMSTEINER, D. SCHUMACHER et R. KING, *Z. Naturf.*, 16 a, 1961, p. 323.

(⁴) W. EICHENAUER et A. PEELER, *Z. Metallkunde*, 48, 1957, p. 373.

(⁵) A. KUPER, L. SLIFKIN, E. SONDER et C. TOMIZUKA, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 187.

(Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Orsay, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Sur certaines propriétés magnétiques du nickel en relation avec la pureté du métal.* Note (*) de MM. **Bernard Dubois** et **Francis Dabosi**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des propriétés magnétiques des métaux à faible teneur en impuretés a déjà permis à l'un de nous de faire apparaître le comportement remarquable du fer de zone fondue [1]. Nous avons entrepris un travail analogue sur des échantillons de nickel de différentes puretés. Cette Note présente les résultats relatifs aux mesures du champ coercitif et à l'observation des domaines de Weiss.

Les essais ont été effectués sur une gamme d'échantillons de nickel de puretés différentes : cathodes brutes de métal électrolytique, ensuite fondues, enfin traitées par la méthode de la zone fondue horizontale. Les éprouvettes se présentent sous forme de fils de 25 cm de longueur, de 1,12 mm de diamètre, recuits préalablement 8 h à 950°C sous vide et refroidis lentement dans le four. Sur le tableau I sont groupés, d'une part, les diverses températures de recristallisation T_r — critères de pureté de ces matériaux [2] — d'autre part, les valeurs du champ coercitif H_c des échantillons recristallisés, mesurées au moyen d'un magnétomètre de haute sensibilité, et les tailles de grains correspondantes.

Tableau I.

	H_c (Oe).	Taille du grain (μm).	T_r (°C).
Nickel électrolytique de départ	1,8 -2	40-60	600
» » fondu	1 -1,2	100-150	550
» » après 4 passages de zone fondue	0,30-0,35	200-300	450
» » après 22 passages de zone fondue	0,20-0,25	250-400	370

Par ailleurs, la mesure du champ coercitif permet de suivre l'évolution du métal au cours des recuits. On a ainsi déterminé la température de recristallisation dans le cas du nickel purifié par quatre passages de zone fondue. Les fils préalablement amenés à un diamètre de 1,12 mm sont recuits à 950°C puis tréfilés jusqu'à un diamètre final de 0,50 mm (taux de réduction de section de 80 %). Ils subissent ensuite des recuits de 4 h aux différentes températures. Les résultats, en accord avec d'autres types d'essais [2], sont groupés sur la figure 1.

Explication des figures.

Fig. 2. — Structure des domaines de Weiss du nickel électrolytique : les parois de Bloch sont morcelées (G × 300).

Fig. 3. — Nickel de zone fondue (4 passages). La structure en domaines s'améliore (G × 150).

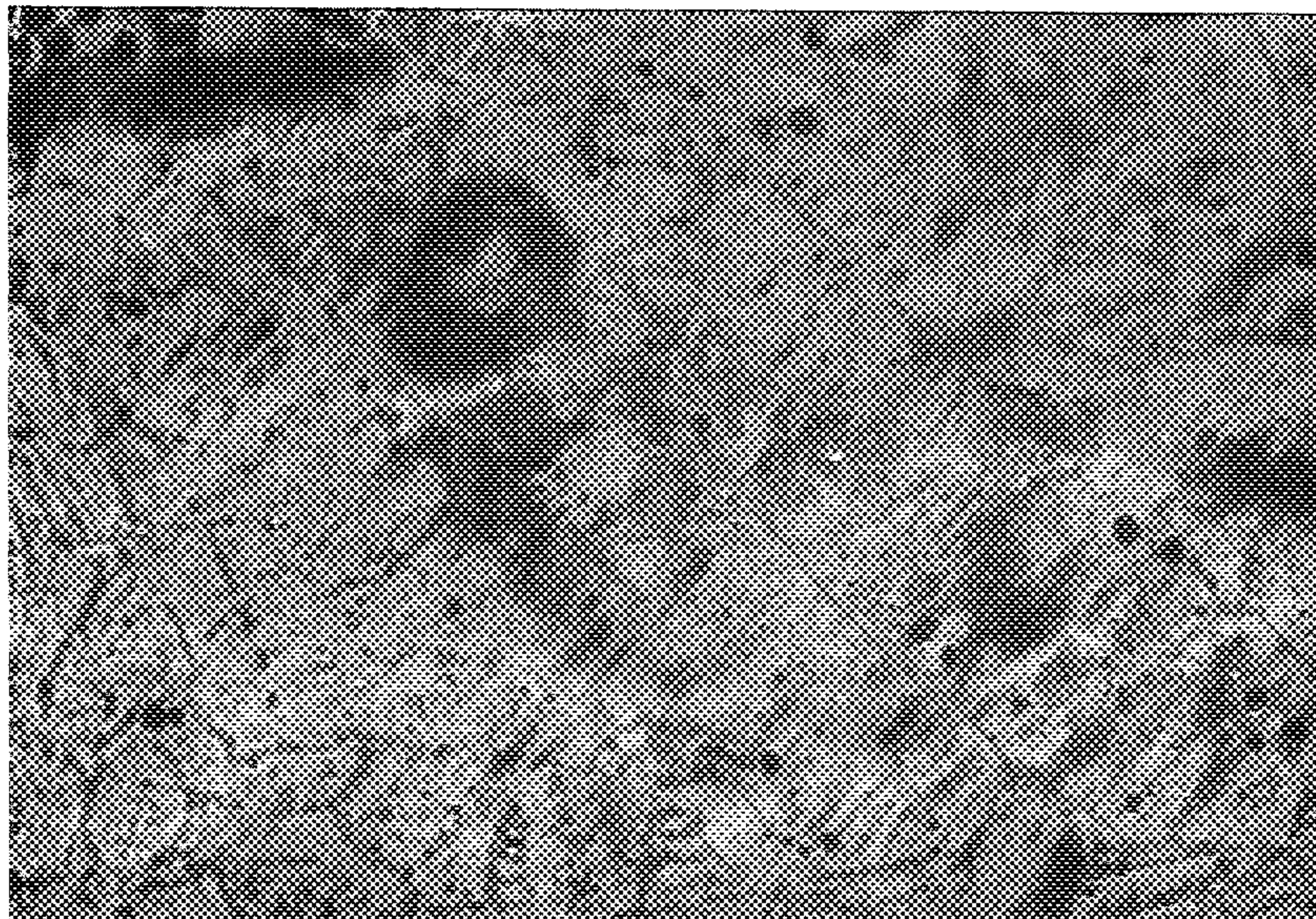


Fig. 2.

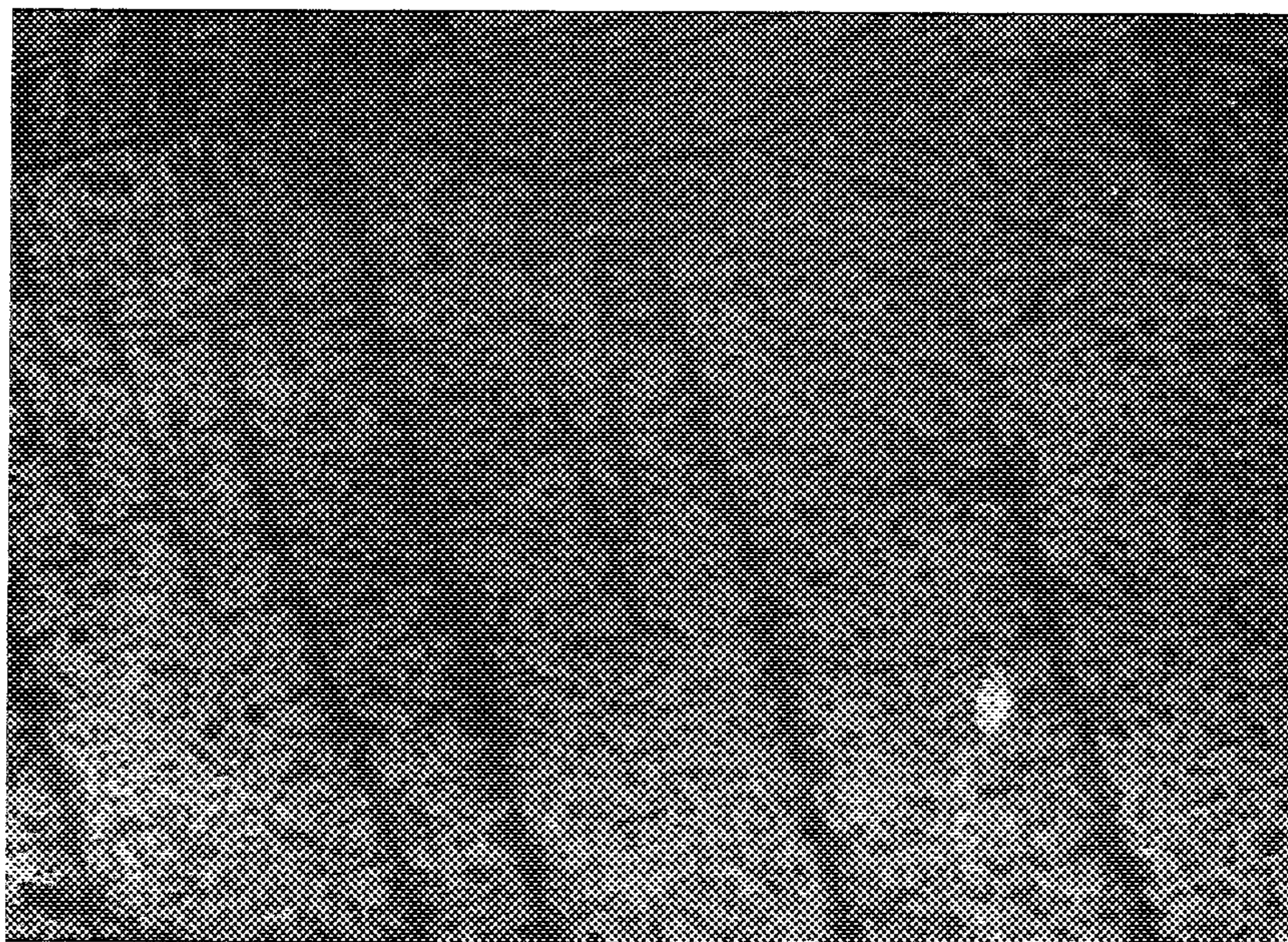


Fig. 3.

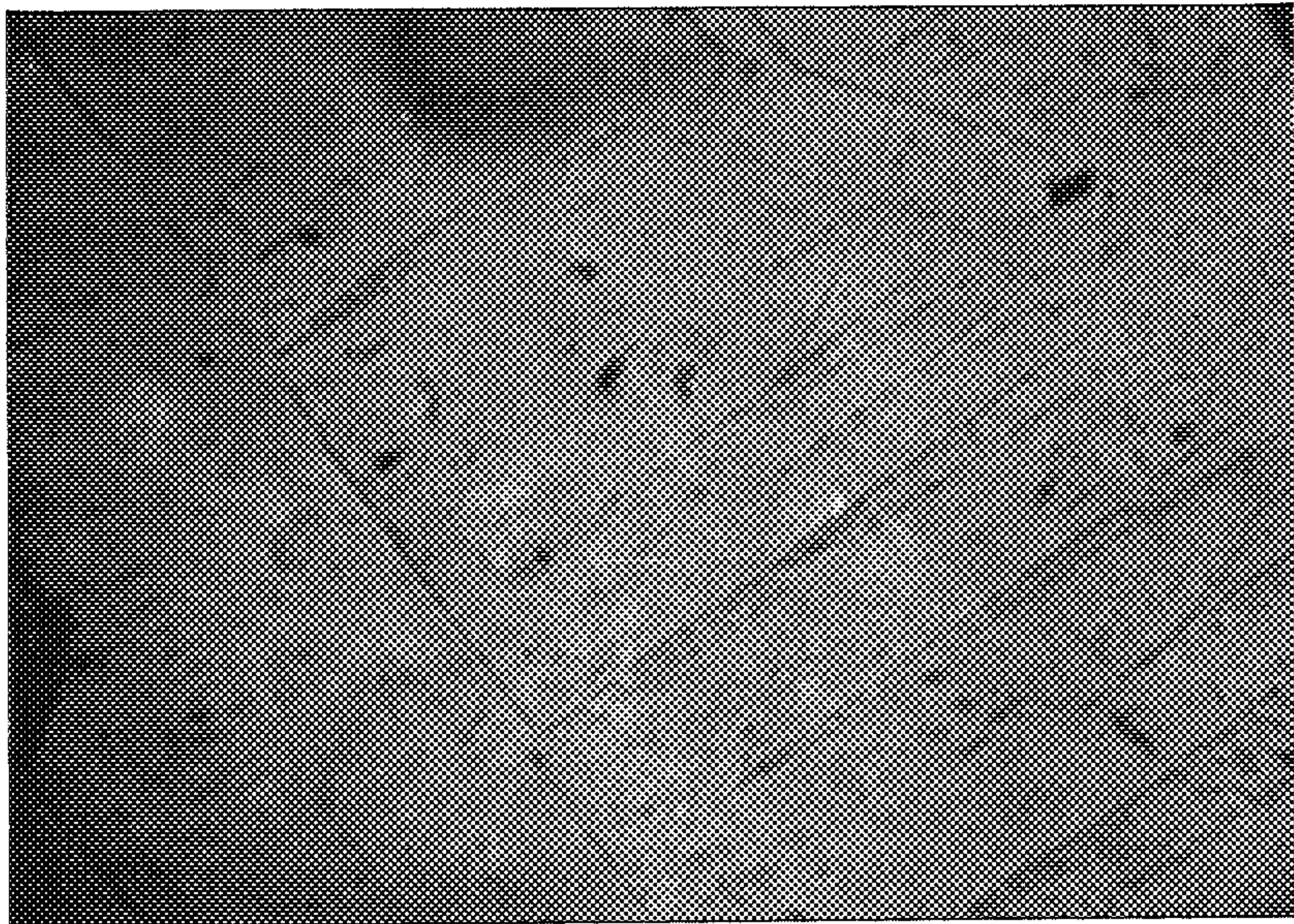


Fig. 4.

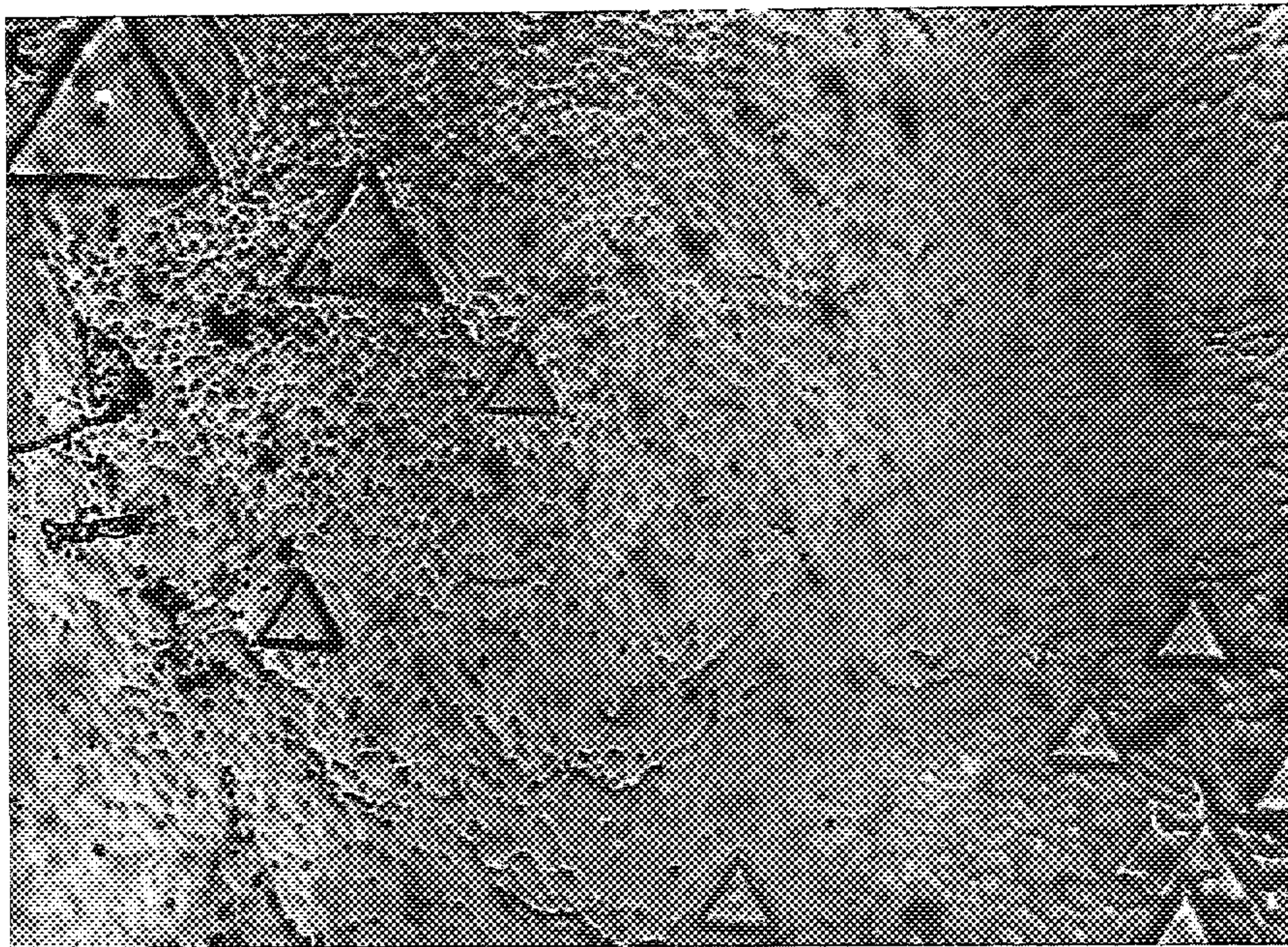


Fig. 5.

Fig. 4. — Nickel de zone fondue (22 passages). Des parois fines et régulières délimitent les domaines de Weiss (G × 150).

Fig. 5. — Nickel de zone fondue. Les figures de corrosion sont relatives à un plan (111). (G × 600)

L'observation micrographique des domaines de Weiss a été effectuée selon la méthode des figures de Bitter. Les échantillons sous forme de plaquettes rectangulaires (2 × 1 cm), de 0,2 mm d'épaisseur sont recuits 8 h sous vide à 950°C, polis électrolytiquement, puis désaimantés dans un champ alternatif décroissant.

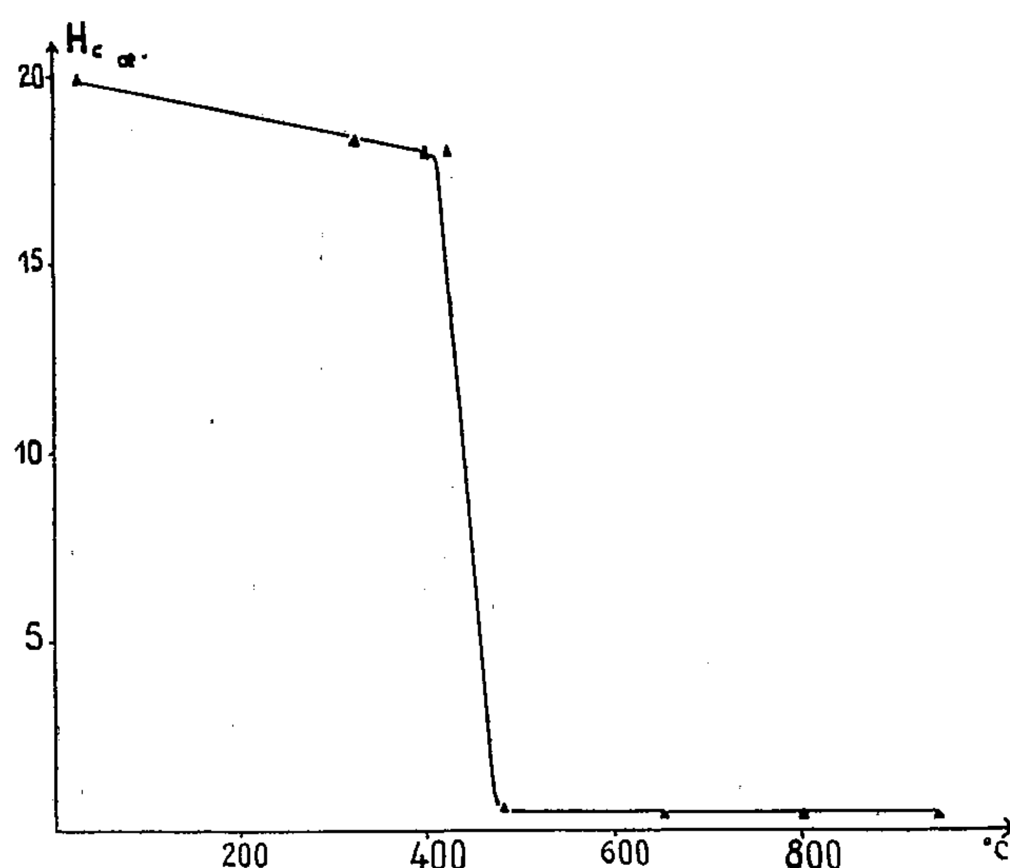


Fig. 1. — Nickel de zone fondue (4 passages).
Variation du champ coercitif en fonction de la température de recuit.

D'une manière générale, les parois de Bloch se révèlent lentement par suite de l'anisotropie assez faible du nickel. Cependant, comme dans le cas du fer, les structures des domaines magnétiques, souvent confuses sur le nickel électrolytique brut ou fondu, sont nettes et régulières avec le métal de zone fondue (*fig.* 2, 3 et 4). Ces observations, en relation avec l'abaissement des valeurs du champ coercitif, expriment le perfectionnement de la structure du nickel au cours de sa purification. Par attaque électrolytique dans une solution de chlorure ferrique, on développe des figures de corrosion bien formées, caractéristiques de l'orientation du plan de surface (*fig.* 5). Nous nous proposons de préciser par cette méthode les relations entre la structure des domaines de Weiss et l'orientation des cristaux correspondants.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) F. Dabosi, *Thèse*, Paris, 1962; *Mém. Sc. Rev. Met.*, 59, nos 10 11.

(2) B. Dubois et A. M. Waché, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1302.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Détermination de l'activité du cuivre dans les alliages liquides aluminium-cuivre à 1 100°C.* Note (*) de MM. **Étienne Bonnier**, **Pierre Desre** et **Ibrahim Ansara**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'activité du cuivre à 1100°C dans les alliages liquides (Al, Cu) est déterminée par l'étude du partage de cet élément entre les phases métalliques liquides immiscibles des alliages (Al, Pb) et (Al, Bi). Pour tenir compte des solubilités réciproques des métaux solvants et de leurs variations en fonction des teneurs en élément partagé, un calcul correctif a été établi.

La présente étude concerne la détermination de l'activité du cuivre par partage à 1 100°C de celui-ci entre l'aluminium et le bismuth d'une part, l'aluminium et le plomb d'autre part. Ces couples de métaux, qui n'ont encore jamais été utilisés pour une semblable détermination, présentent cependant des propriétés qui les désignent tout spécialement. La grande différence de densité des métaux solvants se complète d'une différence importante des propriétés thermodynamiques des systèmes (Al, Cu) d'une part et respectivement (Cu, Pb) ou (Cu, Bi) d'autre part, qui permet de déterminer l'activité du cuivre dans une gamme de concentration importante. Par contre, l'existence d'une solubilité réciproque non négligeable des métaux solvants, rendant ternaires les phases en équilibre, pose un problème de calcul de l'activité dans le binaire correspondant.

En effet, B et C étant les métaux solvants à l'état liquide et A le métal partagé, à 1 100°C, les liquides de composition M′ et P′ sont en équilibre (*fig.* 1). Le coefficient d'activité des constituants A, B et C est fonction des deux variables indépendantes $\rho' = x_B/x_A$ et x_C. On développe $\ln \gamma_C$ et $\ln \gamma_B$ en série de Taylor par rapport à x_C pour ρ' donné au voisinage de $x_C = 0$ en ne conservant, pour les faibles solubilités réciproques, que les deux premiers termes :

$$(1)\qquad \ln \gamma^{P'}_{C(\rho', x_C)} = \ln \gamma^{P}_{C} + x_C \left(\frac{\partial \ln \gamma^{P}_{C}}{\partial x_C}\right) + \ldots,$$

$$(2)\qquad \ln \gamma^{P'}_{B(\rho', x_C)} = \ln \gamma^{P}_{B} + x_C \left(\frac{\partial \ln \gamma^{P}_{B}}{\partial x_C}\right) + \ldots,$$

D'autre part, en utilisant la relation de Gibbs-Duhem $\sum x_i \, d \ln \gamma_i = 0$ et en combinant les équations (1) et (2), on obtient

$$(3)\qquad \ln \gamma^{P'}_{A} = \ln \gamma^{P}_{A} - \rho' x_C \left(\frac{\partial \ln \gamma^{P}_{B}}{\partial x_C}\right)_{\rho', x_C = 0}$$

et parallèlement en posant $\rho = x_C/x_A$:

$$(4)\qquad \ln \gamma^{M'}_{A} = \ln \gamma^{M}_{A} - \rho x_B \left(\frac{\partial \ln \gamma^{M}_{C}}{\partial x_C}\right)_{\rho', x_B = 0}.$$

Lorsque les points conjugués M′ et P′ sont voisins de B et C, l'application de la loi de Raoult au binaire BC annule les termes $(\partial \ln \gamma/\partial x)$ correspondants. Dans le cas contraire, on peut, pour l'évaluation de ces dérivées partielles qui interviennent dans le calcul des termes correctifs,

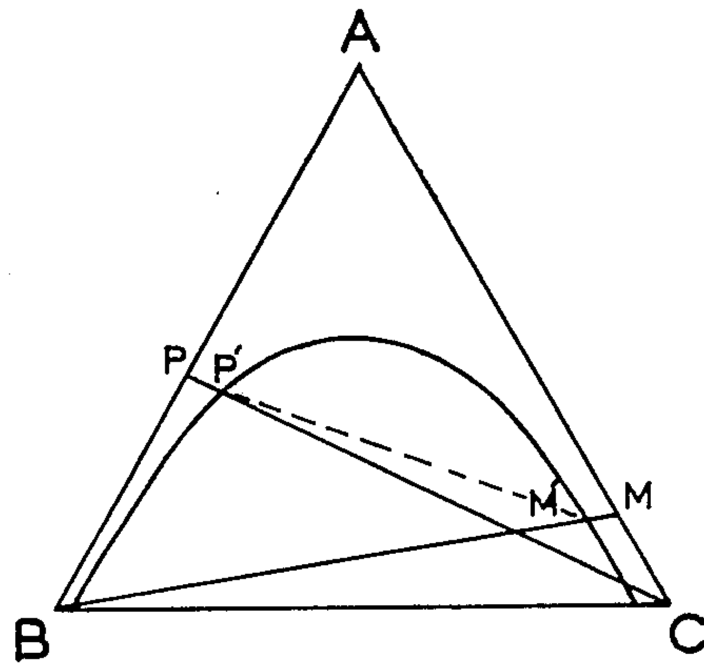


Fig. 1.

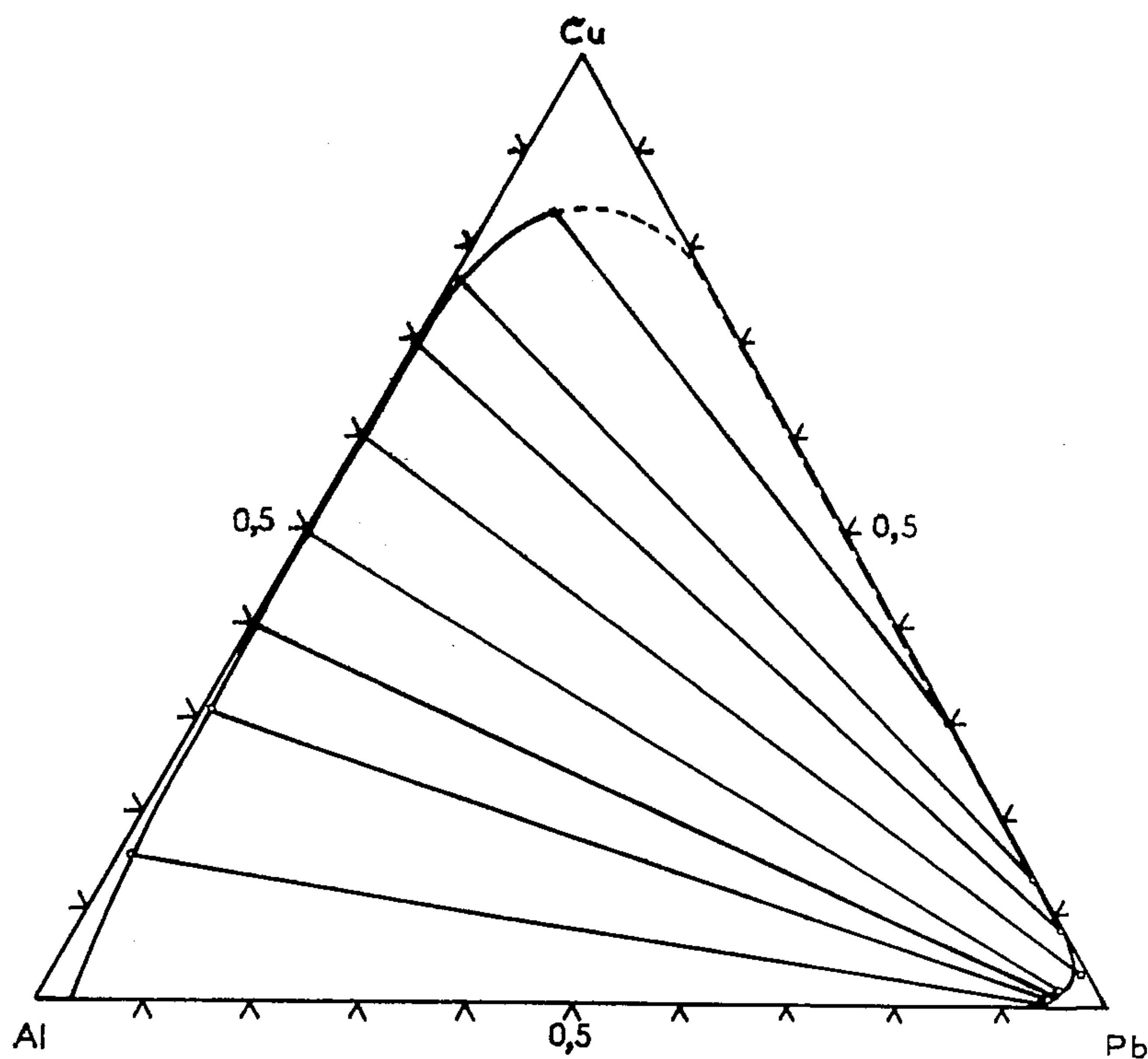


Fig. 2.

s'appuyer sur une observation de Durand [1] montrant que les propriétés thermodynamiques des systèmes ternaires avec une lacune de démixtion se rapprochent de celles d'une solution régulière :

(5) $$\Delta G^{xs} = \lambda x_A x_B + \nu x_A x_C + \mu x_A x_C.$$

Les paramètres λ, ν, μ sont déterminés à partir des données thermodynamiques existantes et des diagrammes de phases binaires. On obtient finalement la relation

$$(6)\quad \ln \gamma_A^P = \ln \gamma_A^M - \frac{\rho' x_C}{RT}\left[\frac{\mu-\lambda-\nu}{1+\rho'} + \frac{2\lambda\rho'}{(1+\rho')^2}\right] + \frac{\rho x_B}{RT}\left[\frac{\mu-\lambda-\nu}{1+\rho} + \frac{2\nu\rho}{(1+\rho)^2}\right] + \ln\frac{x_A^{P'}}{x_A^{M'}}.$$

Pour la détermination expérimentale des lacunes de miscibilité, nous avons utilisé un four à résistance, sous atmosphère d'argon purifié. Les alliages, placés dans un creuset de graphite, sont, après établissement de

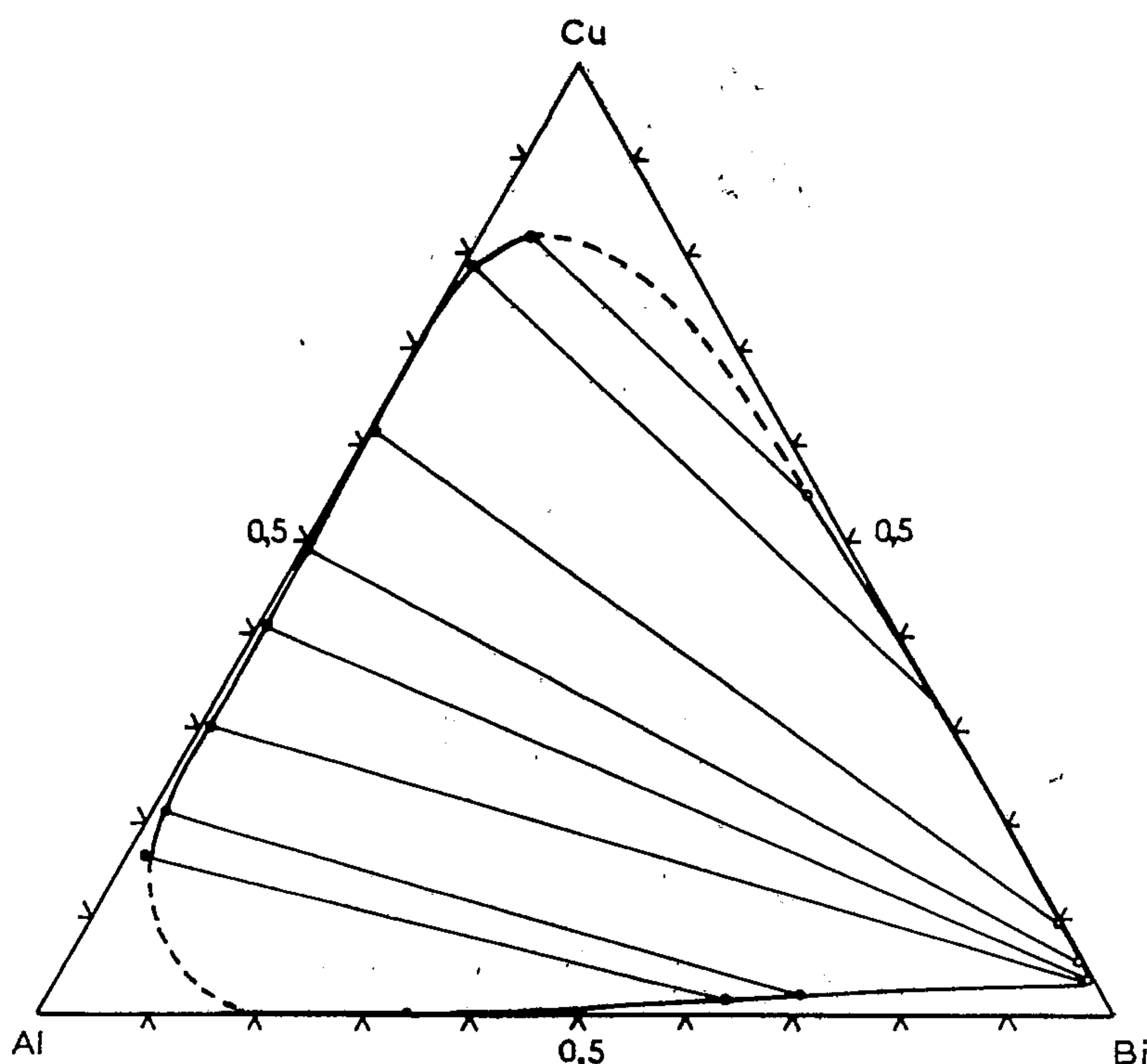


Fig. 3.

l'équilibre, prélevés à l'état liquide au moyen d'un tube bifilaire en silice dont une extrémité ne comporte plus, sur une longueur de 3 cm, qu'un seul canal. On introduit rapidement le tube dans le creuset en maintenant une légère surpression d'argon pour éviter que la phase la moins dense ne pénètre dans les canaux. Le tube mis en place, la montée du métal est assurée par dépression contrôlée.

Une étude de l'établissement de l'équilibre a montré qu'après 6 h de décantation aucune variation de composition des phases n'est décelable. Un examen micrographique, *a posteriori*, permet d'affirmer qu'aucune inclusion d'une phase dans l'autre ne s'est produite au cours de l'essai.

Les figures 2 et 3 représentent les lacunes de miscibilités ainsi déterminées à 1 100°C et les conodes correspondant aux essais effectués. Les

valeurs de l'activité du cuivre dans les alliages (Pb, Cu) et (Bi, Cu) utilisées sont celles indiquées par l'un de nous dans un travail indépendant ([2]). La figure 4 représente l'activité du cuivre déduite du calcul indiqué et l'activité conjuguée de l'aluminium déduite des précédentes par application de la loi de Gibbs-Duhem.

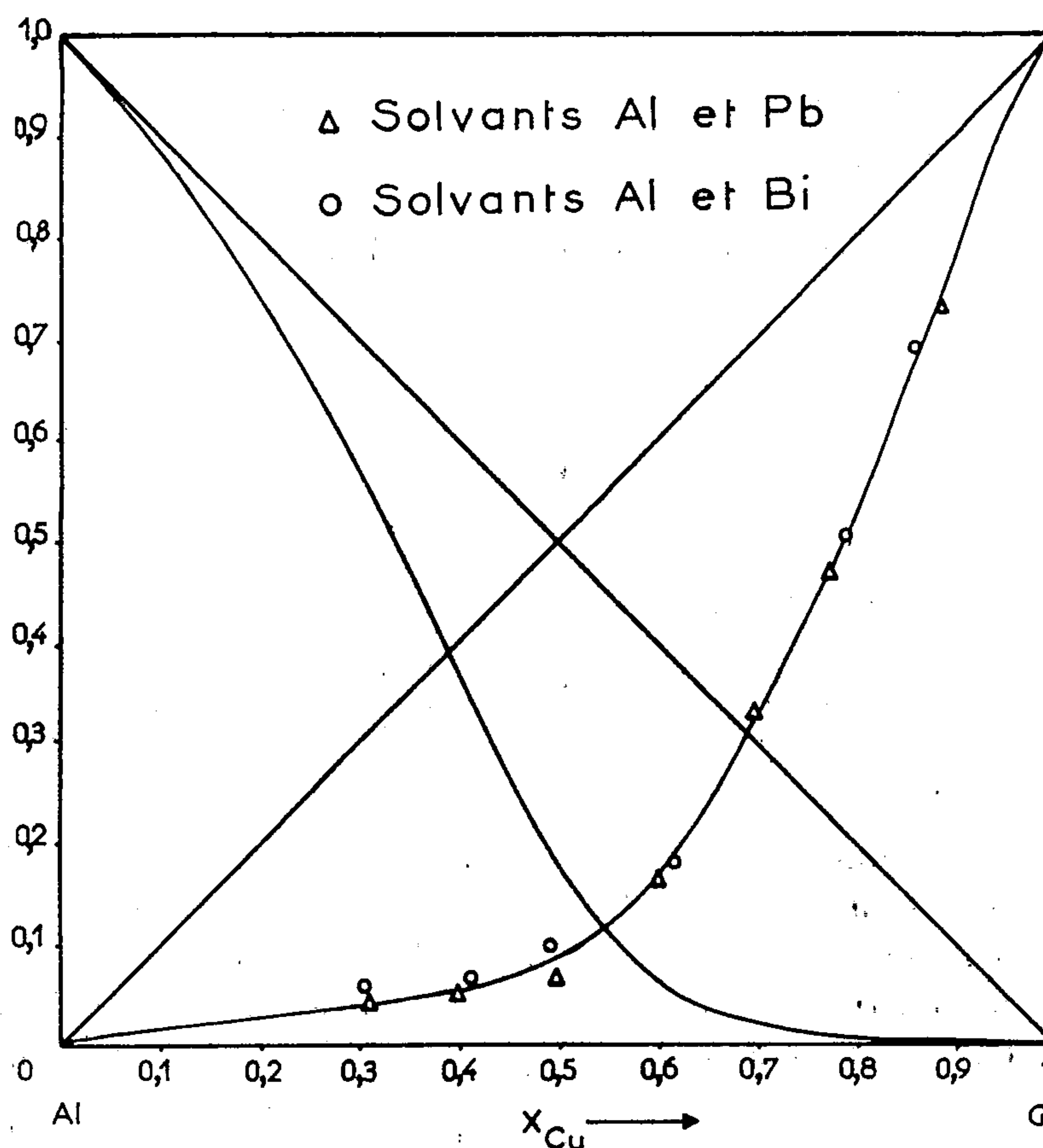


Fig. 4.

Ces mesures ont ouvert un champ d'application de la méthode de partage à la détermination des activités, en permettant, par le recoupement des valeurs obtenues dans deux couples de métaux, d'affermir la confiance qu'on peut avoir dans la correction que nécessite l'existence de solubilités réciproques non négligeables entre deux solvants.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

([1]) F. DURAND, *Thèse*, Grenoble, 1962.

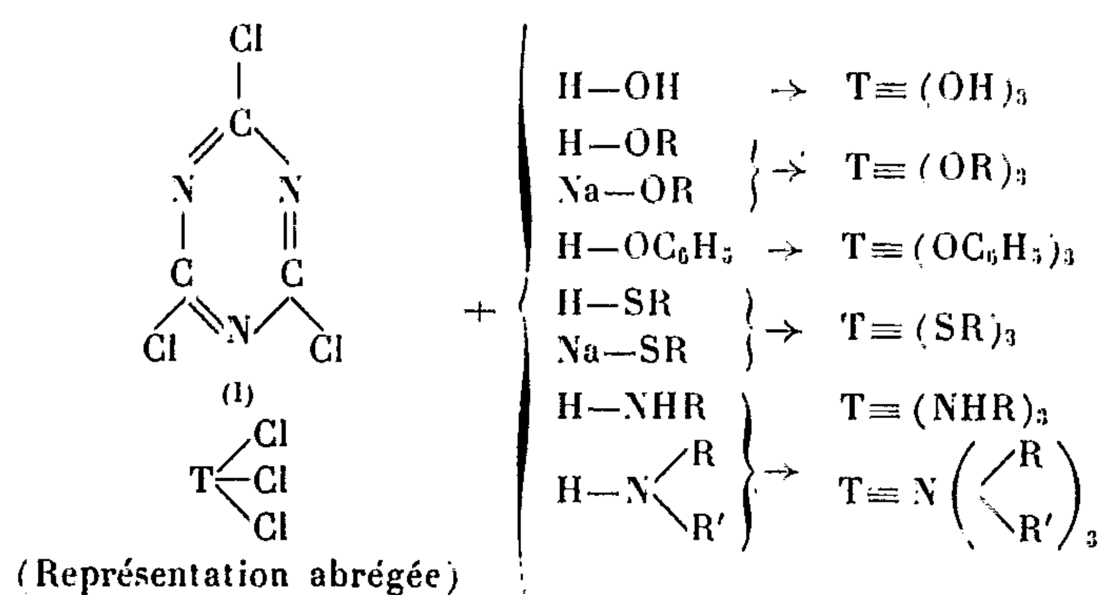
([2]) P. DESRÉ, *Thèse*, Grenoble, 1962.

(*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie de Grenoble.*)

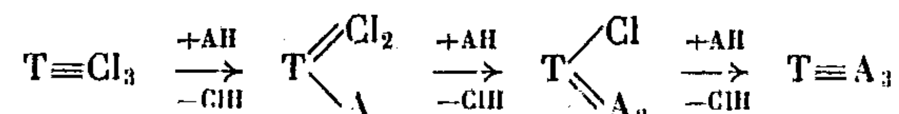
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Marquage de macromolécules par substitution de leurs groupements terminaux par des réactifs chromogènes.* Note (*) de MM. **Lucien Monnerie** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

Par l'intermédiaire du chlorure de cyanuryle les groupements hydroxyle terminaux du polyoxyéthylène ont été complètement substitués par des structures conférant aux échantillons traités une absorption optique prédéterminée.

1. Principe. — Le chlorure de cyanuryle (I) réagit par ses trois atomes de chlore avec de nombreux composés [1] :

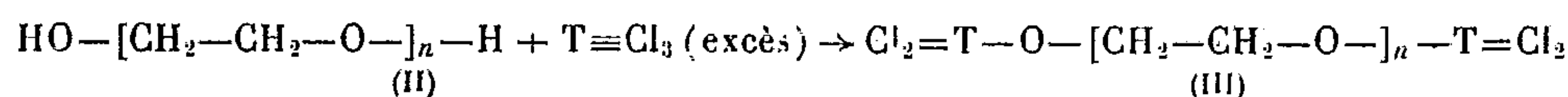


Ces réactions sont relativement rapides dans le cas des amines, des alcoolates et des mercaptides. Elles sont plus lentes avec les alcools et l'eau. Leur cinétique est fortement influencée par la température et le pH. En outre, la substitution des trois atomes de chlore est progressive en sorte que l'on peut généralement isoler des composés intermédiaires :

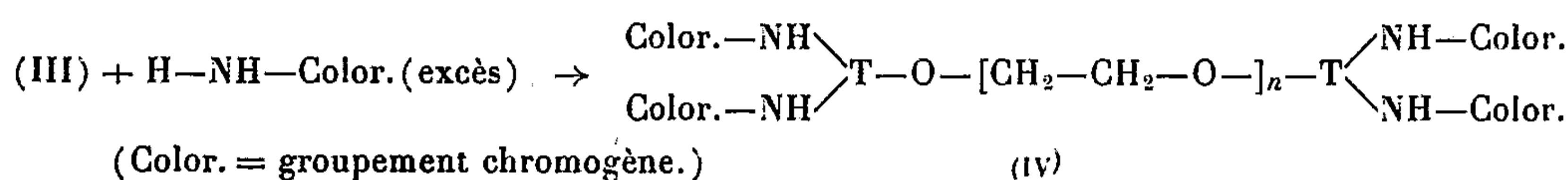


Ces caractéristiques qui sont déjà mises à profit dans la préparation des « colorants réactifs » [2], nous ont également permis de fixer aux extrémités de certaines macromolécules comme le polyoxyéthylène (II) des groupements capables de conférer aux échantillons traités une absorption optique dont l'intensité est liée au nombre de fonctions terminales, c'est-à-dire à la masse moléculaire moyenne en nombre du polymère réagissant. Nous avons obtenu ce résultat en deux étapes :

Réaction A :



Réaction B :



Parmi les amines chromogènes employées, citons l'aniline, l'α-naphtylamine, la β-naphtylamine, l'amino-2 anthraquinone, la *p*-aminoacétophénone la *p*-aminobenzophénone, l'amino-5 acridine et l'amino-4 antipyrine.

2. Expériences. — La validité des schémas réactionnels A et B a été contrôlée par les essais suivants :

a. Les polymères utilisés étaient des composés de masse moléculaire relativement bien définie, commercialisés par Hoetsch [3] que nous avons purifiés par reprécipitation (solvant : Et.OH; précipitant : éther) jusqu'à obtention de produits totalement transparents dans l'ultraviolet.

b. Leur masse moléculaire initiale a été mesurée par acétylation et saponification suivant la méthode décrite par P. Rempp [4].

c. Une étude viscosimétrique effectuée à 25°C nous a permis d'établir la relation $[\eta] = f(\overline{M}_n)$ valable à cette température

(C) $$[\eta] = 2 + 0{,}027\,\overline{M}_n^{0{,}725},$$

$[\eta]$, viscosité intrinsèque dans l'eau à 25°C exprimée en $cm^3.g^{-1}$;

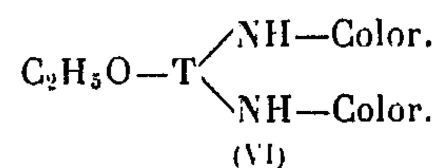
$\overline{M}_n$, masse moléculaire moyenne en nombre déterminée par acétylation.

d. Nous avons limité nos essais de substitution à des échantillons de masse moléculaire inférieure à 50 000. Au-delà, des réactions de dégradation incontrôlables rendent les résultats peu significatifs.

e. Le schéma réactionnel A s'est trouvé confirmé en dosant le chlore dans le produit (III) par hydrolyse dans un excès de soude et titrage en retour du réactif alcalin en excès.

f. L'équation B a été établie par les opérations suivantes :

— Synthèse de la structure :



— Mesure de la constante d'extinction ε_{max} de (VI) à son maximum d'absorption.

— Vérification de la conformité des spectres d'absorption du polymère marqué et du composé (VI) correspondant.

— Détermination colorimétrique de la masse moléculaire et comparaison avec le résultat obtenu en appliquant la relation C à la viscosité intrinsèque de l'échantillon marqué.

3. Précisions opératoires (Exemples type). — *Réaction A :* Cyanurylation d'un polymère de masse moléculaire voisine de 6 000.

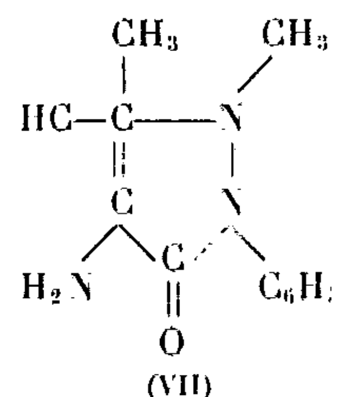
Placer dans un ballon 30 g de polyoxéthylène, 7 g de chlorure de cyanuryle et 10 g. de toluène (diluant). Chauffé au reflux le mélange devient homogène par fusion du polymère. La réaction est poursuivie pendant 24 h. sous un courant d'azote qui entraîne l'acide chlorhydrique formé. Dissoudre la masse obtenue dans l'acétone et reprécipiter le polymère par l'éther. Laver à l'éther et recommencer la reprécipitation jusqu'à élimination du

chlorure de cyanuryle excédentaire. Le produit ainsi préparé doit être conservé au réfrigérateur et utilisé pour une opération B dans un délai maximal de 15 jours.

$\overline{D P_n}$ évalué par acétylation du polymère initial = 136.

$\overline{D P_n}$ évalué par dosage du chlore dans le produit final = 130.

Réaction B : Réaction du produit précédemment obtenu avec l'amino-4 antipyrine (VII) :



Mélanger dans un erlenmeyer 2 g de polymère cyanurylé, 270 mg de (VII) et 3 ml de benzène (diluant). Chauffer sous azote pendant 24 h à 80°C. Dissoudre la masse réactionnelle dans un mélange acétone-alcool. Reprécipiter plusieurs fois par l'éther. Extraire l'excès d'amine aux Sohxlet par l'éther.

On obtient un polymère teinté en jaune :

$$\lambda_{max} = 2\,700\ \text{Å}.$$

Constante d'extinction de la structure (VI) correspondante :

$$\varepsilon_{max} = 32{,}8\ \text{l.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}.$$

$\overline{D P_n}$ évalué par viscosimétrie sur le polymère coloré : 145.

$\overline{D P_n}$ évalué par colorimétrie sur le polymère coloré : 134.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) E. M. SMOLIN et L. RAPOPORT, *S-Triazines and Derivatives*, Coll. A. Weissberger : *Chemistrty of Heterocyclic Compounds*, Interscience Publishers Inc., New-York, Londres, 1959, p. 53-62.

(2) J. WEGMANN, *Melliand. Textilber.*, 1958, p. 1006; IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES Ltd., Brevets français nos 1.143.178, 1.143.180, 1.164.876 et 1.143.177.

(3) Farbwerke Hoechst A. G., Frankfurt/M., Allemagne.

(4) P. REMPP, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 432.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, *rue Vauquelin, Paris*, 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Relation entre les propriétés électriques et catalytiques du disulfure de nickel.* Note (*) de Mme **Denise Delafosse**, MM. **Pierre Barret** et **Jean-Dominique Joffrin**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le disulfure de nickel est un semi-conducteur de type N. Les différentes chimisorptions susceptibles de se produire à sa surface au cours de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré ont été étudiées par mesure de conductivité.

Nous avons décrit antérieurement [1] les propriétés catalytiques du disulfure de nickel NiS_2 vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène sulfuré. A la lumière des théories récentes concernant la catalyse hétérogène sur semi-conducteurs, nous avons tenté de relier les phénomènes de chimisorption aux propriétés électriques du disulfure de nickel et d'atteindre le mécanisme intime de la catalyse à la surface du catalyseur ainsi que le mécanisme d'inhibition des hydrocarbures éthyléniques. Les sulfures de nickel, de même que les séléniures, sont considérés comme des semi-conducteurs qui, d'après Hauffe [(2), (3)], seraient de type N ; alors que les propriétés semi-conductrices de l'oxyde de nickel ont été très étudiées, les sulfures de ce métal n'ont fait l'objet, à ce point de vue, d'aucune recherche. Nous avons déterminé la conductivité électrique de NiS_2 en fonction de la température et étudié l'influence sur cette conductivité de la chimisorption de divers gaz tels que l'oxygène, l'hydrogène sulfuré, la vapeur d'eau, le gaz sulfureux et l'éthylène. Les échantillons utilisés étaient préparés par synthèse, puis broyés, tamisés et introduits dans une cellule permettant la mesure des conductivités de poudre [4].

1. Influence de la température. — Pour les semi-conducteurs, la loi de variation de la conductivité en fonction de la température s'exprime sous la forme de la loi d'Arrhénius : $\sigma = A\, e^{-E/RT}$, où E représente l'énergie d'activation de conductivité.

Les courbes $\log \sigma = f(1/T)$ permettent de calculer cette énergie d'activation. Pour le disulfure de nickel dans un domaine de température compris entre 25 et 230°C, ces courbes donnent les valeurs suivantes : E = 1,3 kcal dans le vide; E′ = 0,4 Kcal sous pression atmosphérique.

2. Influence de la chimisorption des divers gaz. — *a. Oxygène.* — Sans influence notable jusqu'à 100°C, l'oxygène, sous une pression de l'ordre de 10 mm de mercure, a pour effet de diminuer la conductivité à partir de 150°C et d'autant plus que la température est plus élevée.

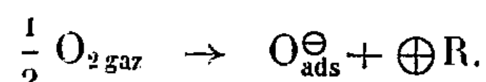
Si l'on considère que la chimisorption de l'oxygène s'effectue par capture d'un électron libre (ou trou négatif ⊖), elle aura pour effet de diminuer la conductivité d'un semi-conducteur de type N et d'augmenter celle d'un semi-conducteur de type P. La réaction de surface s'écrit suivant le cas :

— Chimisorption sur semi-conducteur N :



$$\frac{1}{2}\,O_{2\,gaz} + \ominus^{R} \rightarrow O^{\ominus}_{ads};$$

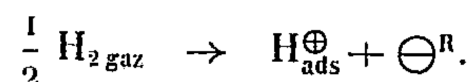
— Chimisorption sur semi-conducteur P :



$$\frac{1}{2}\,O_{2\,gaz} \rightarrow O^{\ominus}_{ads} + \oplus R.$$

Dans le premier cas, le nombre de porteurs libres diminue tandis qu'il augmente dans le second par création de trous positifs au moment de la chimisorption. Le disulfure de nickel est donc de type N.

b. Hydrogène. — Ce résultat est d'ailleurs confirmé par la chimisorption de l'hydrogène qui s'effectue par capture d'un proton libre ou trou positif $\oplus$. On observe une augmentation considérable de la conductivité à partir de 200°C. On aurait la réaction :



$$\frac{1}{2}\,H_{2\,gaz} \rightarrow H^{\oplus}_{ads} + \ominus^{R}.$$

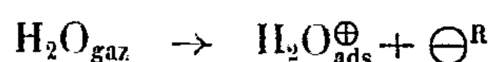
Le nombre de porteurs libres augmentant au moment de la chimisorption.

c. Hydrogène sulfuré. — La chimisorption de l'hydrogène sulfuré nulle à la température ordinaire est très importante à 200°C. Elle se traduit par une augmentation de la conductivité, la réaction pouvant alors s'écrire :



$$H_2S_{gaz} \rightarrow H_2S^{\oplus}_{ads} + \ominus^{R}.$$

d. Vapeur d'eau. — Son action est très comparable à celle de l'hydrogène sulfuré : on enregistre une augmentation de conductivité à partir de la température ambiante. Notons cependant que, dans ce cas, l'augmentation de température a pour effet de diminuer la chimisorption. Nous pouvons néanmoins envisager la réaction :



$$H_2O_{gaz} \rightarrow H_2O^{\oplus}_{ads} + \ominus^{R}$$

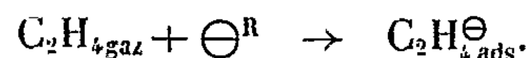
créant des électrons libres à la surface de NiS_2.

e. Anhydride sulfureux. — Son influence nulle à la température ordinaire se manifeste par une augmentation de conductivité à partir de 100°C,



$$SO_{2\,gaz} \rightarrow SO^{\oplus}_{2\,ads} + \ominus^{R}.$$

f. Éthylène. — Sa chimisorption est de même nature que celle de l'oxygène et se manifeste donc par une diminution de conductivité suivant la réaction :

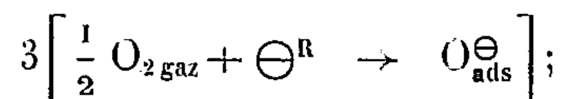


$$C_2H_{4\,gaz} + \ominus^{R} \rightarrow C_2H^{\ominus}_{4\,ads}.$$

Nous avons observé une très grande difficulté de désorption pour la plupart des gaz chimisorbés et particulièrement pour l'hydrogène et l'hydrogène sulfuré. Le gaz sulfureux et surtout la vapeur d'eau se désorbent au contraire très facilement.

Interprétation. — Des résultats exprimés ci-dessus il ressort que le disulfure de nickel se comporte comme un semi-conducteur de type N à caractère quasi métallique, par suite de la faible valeur de l'énergie d'activation de conductivité. De plus, on peut envisager le mécanisme catalytique suivant, en considérant le réseau cristallin R, comme réserve d'électrons libres.

1° Chimisorption de l'oxygène :



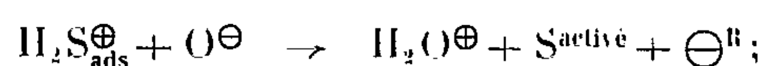
$$3\left[\frac{1}{2}O_{2\,gaz}+\ominus^{R} \rightarrow O^{\ominus}_{ads}\right];$$

2° Chimisorption de l'hydrogène sulfuré :



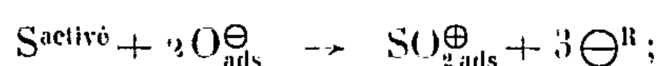
$$H_2S_{gaz} \rightarrow H_2S^{\oplus}_{ads}+\ominus^{R};$$

3° Interaction entre les gaz chimisorbés :



$$H_2S^{\oplus}_{ads}+O^{\ominus} \rightarrow H_2O^{\oplus}+S^{activé}+\ominus^{R};$$

4° Formation de SO_2 :



$$S^{activé}+2O^{\ominus}_{ads} \rightarrow SO^{\oplus}_{2\,ads}+3\ominus^{R};$$

5° Désorption de SO_2 :



$$SO^{\oplus}_{2\,ads} \rightarrow SO_{2\,gaz}+\oplus^{R};$$

6° Désorption de l'eau :



$$H_2O^{\oplus}_{ads} \rightarrow H_2O_{gaz}+\oplus^{R};$$

7° Équilibre entre les charges électriques :



$$2\oplus^{R}+5\ominus^{R} \rightarrow 3\ominus^{R}.$$

La réaction (1) de chimisorption de l'oxygène peut être vraisemblablement considérée comme déterminante du mécanisme catalytique. Tout apport d'impureté gazeuse ou solide susceptible d'inhiber au moins partiellement cette réaction pourrait modifier l'activité du catalyseur. En effet, nous avons vu que l'éthylène inhibiteur de la réaction envisagée est accepteur d'électrons au même titre que l'oxygène. Sa présence peut diminuer la quantité d'ions $O^{\ominus}_{ads}$ libres nécessaires à l'oxydation totale de l'hydrogène sulfuré, soit en raison de sa propre chimisorption, soit encore par formation d'un complexe de surface $C_2H_4O^{\ominus}$ [5]. Pour choisir entre ces deux mécanismes, il faudrait étudier le comportement d'autres inhibiteurs et par ailleurs effectuer des mesures de conductivité dans les conditions même de catalyse, ce qui est actuellement en cours d'étude.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) D. Delafosse, P. Barret, M. Abon et A. Lavier, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3250.
(2) K. Hauffe et H. G. Flint, *Z. physik Chem.*, 200, 1952, p. 199.
(3) V. G. Kuznetsov et A. A. Eliseev, *Akad. Nauk S. S. S. R.*, Trudy 4, Moscow, 1961, p. 159-173.
(4) B. M. Arghiropoulos et S. J. Teichner (sous presse).
(5) F. S. Stone, R. Rudham et R. L. Gale, *Z. Elektrochem.*, 63, 1959, p. 129.

(*Faculté des Sciences de Dijon,*
Laboratoire de Chimie générale.)

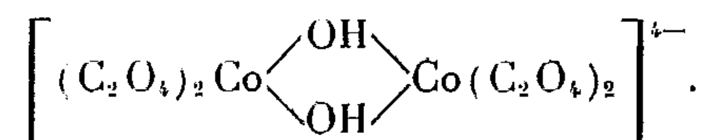
CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'oxydation de* Co_{II} *par l'eau oxygénée en présence d'oxalates alcalins.* Note (*) de Mlle **Yvette Wormser** et M. **Gilbert Hervé**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude spectrophotométrique de l'action de H_2O_2 sur Co_{II} en solution aqueuse en présence d'un excès de $C_2O_4K_2$ montre que les produits de réaction varient selon le rapport Co/H_2O_2 : en présence d'un excès de H_2O_2 on obtient surtout du cobaltitrioxalate de potassium, alors qu'en présence d'un excès de cobalt c'est la formation du sel de Durrant qui est favorisée.

L'étude de l'action de H_2O_2 sur les sels cobalteux a été entreprise précédemment, notamment en présence d'une solution ammoniacale de sels d'ammonium, et en présence d'acétates alcalins [1]; le présent travail aborde cette étude en présence d'oxalates alcalins.

Les résultats résumés ici correspondent à l'emploi d'une concentration en $C_2O_4K_2$ constante, de 1,5 M, assez élevée par rapport à celle de cobalt pour que le sel de Co_{II} soumis à l'oxydation ait toujours sensiblement la même composition; en comparant l'absorption lumineuse pour 534 mμ aux mesures spectrophotométriques d'Adamson [2], cette composition peut être évaluée à environ 10 % de dioxalate $[Co_{II}(C_2O_4)_2]^{2-}$, et 90 % de trioxalate $[Co_{II}(C_2O_4)_3]^{4-}$.

L'oxydation conduit à des complexes du cobalt trivalent; deux oxalates du Co_{III} sont connus, le cobaltitrioxalate [3] $[Co_{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, et le sel de Durrant [3], dinucléaire de formule



$$\left[(C_2O_4)_2Co\begin{matrix}OH\\ \\OH\end{matrix}Co(C_2O_4)_2\right]^{4-}.$$

La comparaison des méthodes de préparation de ces deux sels à partir de Co_{II} a conduit Adamson à attribuer à la nature de l'oxydant un rôle essentiel dans le produit obtenu : alors que PbO_2 ou Ce_{IV} conduisent au trioxalate, H_2O_2 conduit selon lui au sel de Durrant; les résultats ci-dessous permettent de contrôler cette interprétation pour le cas de H_2O_2.

La réaction a été suivie par spectrophotométrie. Les coefficients d'extinction du complexe de Co_{II} initial; ε_{II}; du cobaltitrioxalate, ε_T, et du sel de Durrant, ε_D (rapporté au cobalt), pour les longueurs d'onde $\lambda = 380$, 415 et 420 mμ sont donnés ci-dessous, ainsi que le rapport $r = \varepsilon_{420}/\varepsilon_{380}$ correspondant aux deux derniers complexes, qui permet de les distinguer nettement dans une solution inconnue :

	λ (mμ).			
	380	415.	420.	r.
ε_{II}	2,3	1	1	–
ε_T	75	215	223	2,97
ε_D	252	215	213	0,85

Les mesures d'absorption permettent le calcul du coefficient d'extinction apparent de la solution, $\varepsilon = \Delta/C$ pour chaque longueur d'onde (Δ étant la densité d'absorption sous 1 cm et C la concentration en cobalt de la solution). La proportion α de cobalt non oxydé se calcule aisément à partir de ε_{415} :

$$\alpha = \frac{215 - \varepsilon_{415}}{214}.$$

On peut en déduire en fonction de λ le coefficient d'extinction ε_{III} relatif au Co_{III} en solution :

$$\varepsilon_{III} = \frac{\varepsilon - \alpha\varepsilon_{II}}{1 - \alpha},$$

d'où le calcul de

$$r = \frac{\varepsilon_{III\,420}}{\varepsilon_{III\,380}},$$

qui permet de déterminer si Co_{III} est sous forme de trioxalate ($r = 2{,}97$) ou de sel de Durrant ($r = 0{,}85$); dans le cas d'un mélange la proportion β_T et β_D de ces deux complexes pour une longueur d'onde où ε_D diffère de ε_T s'obtient à partir des deux équations

$$\beta_T + \beta_D = 1 - \alpha,$$
$$\beta_T\varepsilon_T + \beta_D\varepsilon_D = (1 - \alpha)\,\varepsilon_{III},$$

la précision étant meilleure pour $\lambda = 380$ mμ étant donné la plus grande différence entre ε_T et ε_D pour cette longueur d'onde.

L'évolution de ε en fonction du temps pour ces trois longueurs d'onde permet donc de suivre la réaction, s'il ne se forme pas d'autres composés, la mesure des absorptions à d'autres longueurs d'onde devant d'ailleurs permettre le contrôle des résultats obtenus.

Des essais préliminaires ont montré que, alors que le cobaltitrioxalate est assez stable en présence de H_2O_2, le sel de Durrant est réduit rapidement, dans ces conditions, à l'état de sel cobalteux, cette réaction étant suivie d'un dégagement catalytique d'oxygène.

L'étude de la réaction d'oxydation a été effectuée à température ordinaire et à 50°C pour préciser les étapes principales de la réaction, puis à 0°C pour chercher à mettre en évidence son processus initial ([5]).

1° En présence d'un excès de H_2O_2 par rapport au cobalt, on observe à température ordinaire la formation initiale d'une faible proportion de sel de Durrant en même temps que du trioxalate; le sel de Durrant se décompose rapidement, comme les essais préliminaires pouvaient le faire prévoir, alors que la proportion du trioxalate formé croît en fonction du temps; à 50°C le trioxalate se forme rapidement.

A 0°C les résultats obtenus paraissent montrer la formation initiale très rapide d'un composé nouveau qui pourrait être l'intermédiaire actif dans la formation ultérieure des composés stables de Co_{III}; le sel de

Durrant, s'il s'en forme, n'existe comme à température ordinaire qu'en faible proportion et se décompose rapidement.

2° En présence d'un excès de cobalt par rapport à H_2O_2, on observe à température ordinaire la formation initiale du sel de Durrant dont une partie précipite peu à peu; le trioxalate se forme plus lentement en faible proportion; à 50°C on ne peut mettre en évidence de sel de Durrant, mais à cette température nous avons constaté que le sel de Durrant se transforme lui-même en trioxalate dans ce milieu.

A 0°C on observe uniquement la formation de sel de Durrant.

On constate donc que, dans le cas de l'eau oxygénée, le rapport des concentrations cobalt/oxydant joue un rôle essentiel dans l'obtention respective du sel de Durrant ou du trioxalate; cet oxydant ne conduit pas nécessairement au sel de Durrant, selon le schéma suggéré par Adamson.

Les données cinétiques obtenues ne peuvent pas s'interpréter par un mécanisme simple; l'étude en cours doit permettre de vérifier si la formation d'un composé intermédiaire intervient dans le processus de la réaction.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) Y. Wormser, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1293; Y. Wormser et D. Peschanski, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 876.

(2) A. W. Adamson, H. Ogata, J. Grossman et R. Newbury, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 6, 1958, p. 319.

(3) Kehrmann, *Ber.*, 19, 1886, p. 3101.

(4) Durrant, *J. Chem. Soc.*, 87, 1905, p. 1781.

(5) La cinétique a été effectuée avec un spectrophotomètre « Unicam » muni d'un dispositif thermostatique.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B. IV*, 8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Solvolyse d'esters sulfoniques du méthyl-4 β cholestérol.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia**, **Jean-Paul Lavaux**, **Satees R. Pathak** et **Gordon H. Whitham**, présentée par M. Marcel Delépine.

La stéréochimie de l'acétate de méthyl-4 β cholestérol (I, R = Ac) a été confirmée par hydrogénation en acétoxy-3 β méthyl-4 β (5 α)-cholestane authentique. La solvolyse des esters sulfoniques du méthyl-4 β cholestérol conduit principalement au méthyl-4 cholestadiène-3.5 (V) et à une très faible quantité d'un A-nor-alcool (IX). La structure du diène (V) est prouvée par hydrogénation en carbure saturé (VI) identique à un échantillon préparé par les intermédiaires (VII) et (VIII). La structure du A-nor-alcool (IX) est confirmée par passage aux cétones (X) et (XI), cette dernière ayant été préparée par deux autres méthodes différentes.

Depuis une étude approfondie du mécanisme de solvolyse du *p*-toluène-sulfonate de cholestérol ([1]), on avait examiné l'influence sur cette réaction d'un groupement *gem*-diméthyle en position 4 [([2]), ([3])]. La présente Note porte sur la solvolyse d'esters sulfoniques du méthyl-4 β cholestérol (I, R = H) que nous avons étudiée pour examiner l'influence d'un substituant axial au carbone 4.

Nous avons tout d'abord confirmé la structure du méthyl-4 β cholestérol préparé antérieurement ([4]). L'acétoxy-3 β méthyl-4 β cholestène-5 (I, R = Ac) a été hydrogéné catalytiquement en acétoxy-3 β méthyl-4 β (5 α)-cholestane (II, R = Ac), $C_{30}H_{52}O_2$, F 148-149°, $[\alpha]_D$ —7°, identique à un échantillon préparé de la manière suivante. La méthyl-4 β (5 α)-cholestanone-3 ([5]) a été réduite par le tritertiobutoxyhydrure de lithium-aluminium en méthyl-4 β (5 α)-cholestanol-3 β qui est ensuite acétylé. On peut aussi saponifier le produit d'hydrogénation catalytique de l'acétate de méthyl-4 β cholestérol, puis oxyder l'alcool ainsi obtenu en méthyl-4 β (5 α)-cholestanone-3 identique à un échantillon authentique ([5]).

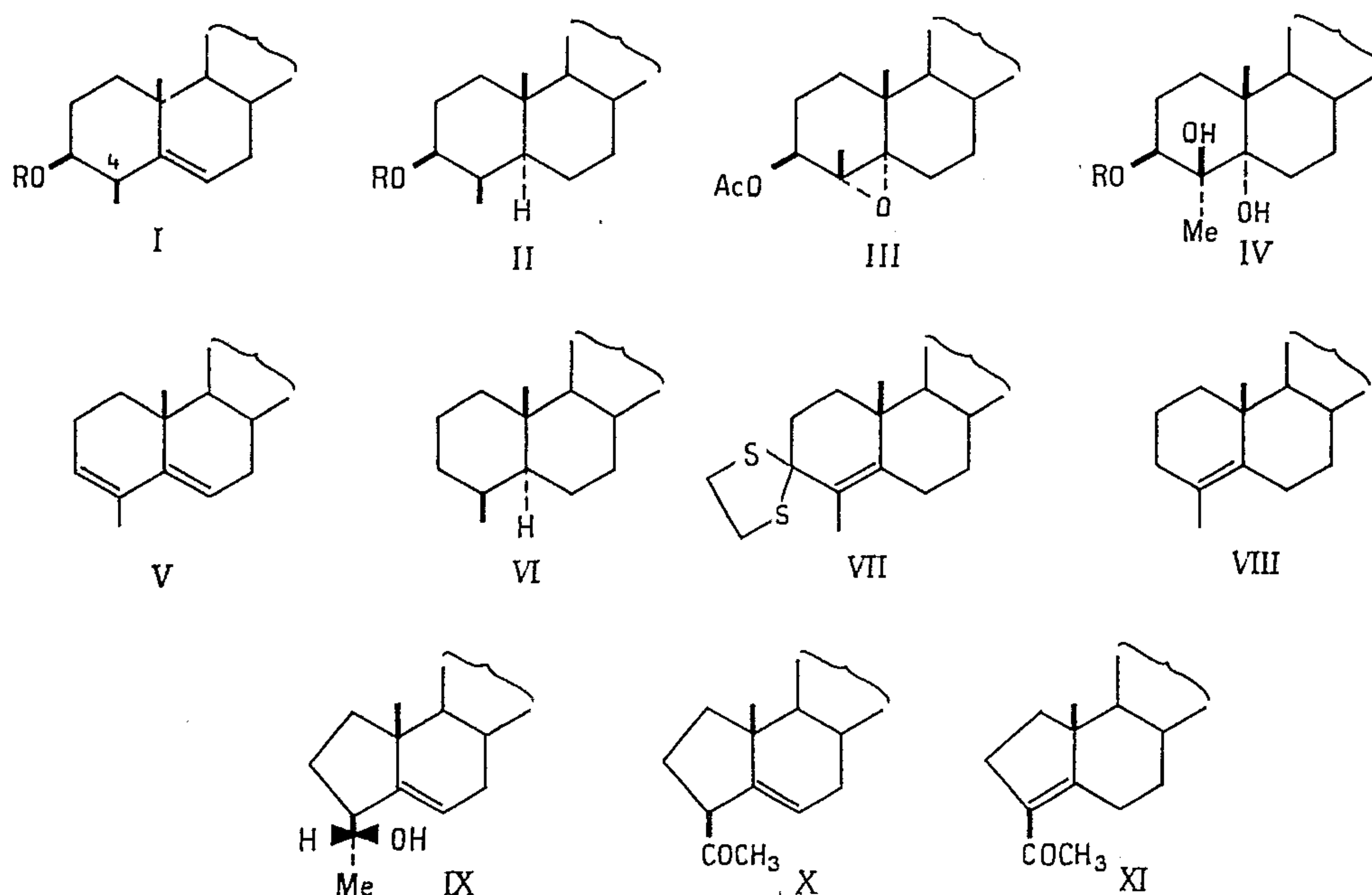
Le méthyl-4 β cholestérol donne un méthane-sulfonate (I, R = CH_3—SO_2—), F 105-106° et un *p*-toluène-sulfonate (I, R = CH_3-*p*-C_6H_4—SO_2—), F 98-100°. Les constantes de vitesse pour l'acétolyse des méthane-sulfonates de cholestérol, méthyl-4 β cholestérol et diméthyl-4.4 cholestérol sont, à 50°, respectivement les suivantes : $1{,}6.10^{-4}$; $6{,}1.10^{-4}$ et $18.10^{-4}\,s^{-1}$.

La solvolyse préparative du méthane-sulfonate de méthyl-4 β cholestérol dans l'acétone aqueuse en présence d'acétate de potassium donne un diène conjugué, $C_{28}H_{46}$ (80 %), F 73-74°, $[\alpha]_D$ —100°, $\lambda_{max}^{cyclohexane}$ 239 mμ (ε 18 200) avec épaulements à 232 mμ (ε 15 900) et 247 mμ (ε 11 200); et un alcool $C_{28}H_{48}O$, (5 %), F 113,5-114°, $[\alpha]_D$ —35° avec des traces de méthyl-4 β cholestérol. Le *p*-toluène-sulfonate donne des résultats similaires.

Le diène conjugué est le méthyl-4 cholestadiène-3.5 (V). En effet, par hydrogénation catalytique, on obtient un hydrocarbure saturé qui, étant vraisemblablement le méthyl-4 β (5 α)-cholestane (VI), F 78-79,

$[\alpha]_D + 28^o$, a été identifié comme suit. La méthyl-4 Δ^4 —cholesténone-3 [(3), (6)] est transformée en thiocétal (VII), F 138,5-140°, $[\alpha]_D + 107^o$, lequel, par réduction à l'aide de lithium dans l'éthylamine, donne le méthyl-4 cholestène-4 (VIII), F 56-58°, $[\alpha]_D + 90^o$. Par hydrogénation catalytique de (VIII), on obtient finalement un hydrocarbure saturé (VI) identique à celui obtenu plus haut. Le squelette du diène (V) est ainsi prouvé.

Nous avons pu montrer que l'alcool $C_{28}H_{48}O$ obtenu par solvolyse était un alcool A-nor (IX). En effet, cet alcool est oxydé par le complexe anhydride chromique-pyridine en cétone (X), F 73,5-75°, $\nu_{max}^{CCl_4}$ 1 715 cm^{-1}



et ne présentant pas d'absorption sélective à l'ultraviolet. La cétone (X) est isomérisée par la potasse alcoolique à 2 % en une cétone conjuguée, $C_{28}H_{46}O$, F 97-98°,5, $[\alpha]_D + 89^o$; λ_{max}^{EtOH} 257,5 mμ (ε 13 700); $\nu_{max}^{CCl_4}$ 1 684, 1 658 et 1 616 cm^{-1}; ν_{max}^{KBr} 1 665 et 1 612 cm^{-1}, qui est identique à un échantillon authentique d'acétyl-A-nor cholestène (XI) préparé par les deux méthodes suivantes.

1° L'ozonolyse du méthyl-4 cholestène-4 (VIII) en présence de pyridine donne une dicétone qui est ensuite cyclisée en milieu basique.

2° Le méthyl-4α cholestanetriol-3β, 4β, 5α (IV, R = H) avait été précédemment obtenu en fin de chromatographie de l'acétoxy-3β méthyl-4β époxy-4α, 5α cholestane (III) (7). Le même triol (IV, R = H) peut aussi être obtenu par ouverture acidocatalysée de l'époxyde (III), puis saponification. Ce triol donne un mésylate (IV, R = CH_3—SO_2—), $C_{29}H_{52}O_5S$, F 138-140°. Ce mésylate traité par une solution de butylate tertiaire de potassium, subit une fragmentation en dicétone qui est cyclisée *in situ*

en cétone A-nor (XI). Cette fragmentation déjà connue dans le cas de diols 1.3-stéréochimiquement appropriés ([8]), avait été utilisée pour rétrécir le cycle A d'un triterpène ([9]).

Le squelette de l'alcool A-nor obtenu par solvolyse étant maintenant prouvé, la stéréochimie proposée dans la formule (IX) est celle attendue par le mécanisme de la réaction. Avant de discuter le mécanisme de la solvolyse des esters sulfoniques du méthyl-4β cholestérol, nous attendons d'avoir terminé l'étude de la solvolyse correspondante dans la série du méthyl-4α cholestérol qui est encore en cours.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) Pour une discussion et des références antérieures, *voir* : S. Winstein et E. M. Kosower, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4399.

(2) R. M. Moriarty et E. S. Wallis, *J. org. Chem.*, 24, 1959, p. 1274 et 1987; W. J. A. Van den Heuvel, R. M. Moriarty et E. S. Wallis, *Ibid.*, 27, 1962, p. 725; Y. M. Y. Haddad et G. H. R. Summers, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 769.

(3) N. W. Atwater, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2847.

(4) S. Julia et J.-P. Lavaux, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 733.

(5) J. L. Beton, T. G. Halsall, E. R. H. Jones et P. G. Phillips, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 753; Y. Mazur et F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5220.

(6) D. N. Kirk et V. Petrow, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 1091.

(7) S. Julia et J. P. Lavaux, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3702.

(8) R. B. Clayton, H. B. Henbest et M. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1982.

(9) A. F. Thomas, K. Heusler et J. M. Müller, *Tetrahedron*, 16, 1961, p. 254.

(*Département de Chimie, Université de Birmingham*
et *Université de Paris, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques dérivés α-alcoylés du diméthoxy-3.4 diphénylméthane.* Note (*) de M. **Pierre Berçot**, transmise par M. Marcel Delépine.

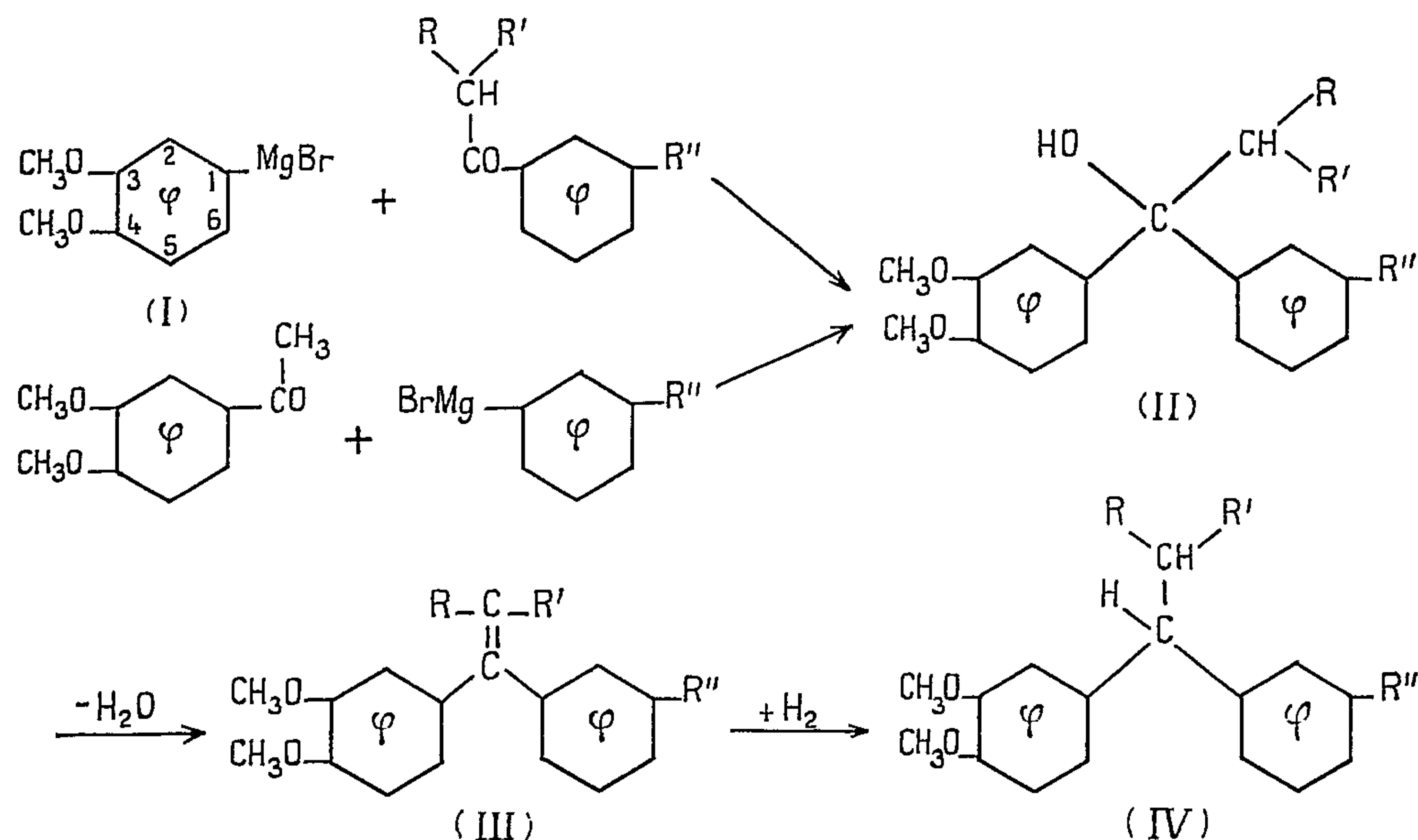
La méthode utilisée consiste à hydrogéner les diméthoxy-3.4 gem-diphénylalcènes résultant de la déshydratation de carbinols obtenus eux-mêmes, soit par condensation du magnésien du bromo-4 vératrole sur la butyrophénone, l'isobutyrophénone, la valérophénone et l'isovalérophénone, soit par condensation de la diméthoxy-3.4 acétophénone sur les magnésiens du *m*-bromotoluène et du *m*-bromoanisole.

Dans le but d'étudier leur comportement au cours de réactions de substitution et de les utiliser pour des synthèses de composés à noyaux condensés, nous avons continué la préparation d'un certain nombre de diméthoxy-3.4 gem-diphénylalcanes répondant à la formule générale (IV).

Pour aboutir à ces composés, on passe par l'intermédiaire des gem-diphénylalcènes correspondants (III), qui s'obtiennent par déshydratation des alcoyldiphénylcarbinols diméthoxylés en -3.4 sur l'un des noyaux (II).

Parmi les différentes voies d'accès aux carbinols (II), nous avons choisi, d'une part, celle qui consiste à condenser le magnésien du bromo-4 vératrole (I) sur une arylcétone appropriée et que nous avons décrite précédemment [1]. Nous avons utilisé ici la butyrophénone, l'isobutyrophénone, la valérophénone et l'isovalérophénone. D'autre part, nous avons condensé la diméthoxy-3.4 acétophénone, obtenue par condensation de Friedel et Crafts entre le vératrole et le chlorure d'acétyle, sur les magnésiens du *m*-bromotoluène et du *m*-bromoanisole, préparés par réaction de Sandmeyer sur les anilines substituées correspondantes.

Alcoyldiphénylcarbinols. — Nous n'avons pu isoler que le diméthoxy-3.4 α-hydroxy α-isopropyldiphénylméthane [formule (III), $R = R' = CH_3$,



R″ = H]; les autres alcools se déshydratant quasi quantitativement lors de leur distillation.

Le carbinol distille sous forme d'une huile jaune très visqueuse ($É_{0,05}$ 160°C) qui cristallise; F (méthanol) 107°C; Rdt 87 % par rapport à la cétone mise en réaction.

Ce carbinol se déshydrate avec un rendement de 81 % par chauffage en milieu benzénique sur sulfate acide de potassium anhydre.

Les autres dérivés éthyléniques sont obtenus lors de la distillation des carbinols correspondants et sont ensuite traités par $KHSO_4$ pour déshydrater les traces résiduelles d'alcools.

Dérivés éthyléniques. — Les diméthoxy-3.4 diphénylalcènes (III) que nous avons obtenus sont des liquides très visqueux, dont trois seulement ont pu être cristallisés. Leur structure éthylénique a été vérifiée par ozonolyse qui donne les benzophénones correspondantes et par étude des spectres infrarouges.

Formule (III).						Analyse			
						Trouvé		Calculé	
R.	R′.	R″.	Formule brute.	É (°C/mm).	F (°C).	C.	H.	C.	H.
C_2H_5	H	H	$C_{18}H_{20}O_2$	$156\text{-}158_{0,09}$	–	80,61	7,34	80,55	7,52
CH_3	CH_3	H	$C_{18}H_{20}O_2$	$158/_{0,02}$	84	80,89	7,41	80,55	7,52
$n\text{-}C_3H_7$	H	H	$C_{19}H_{22}O_2$	$150/_{0,09}$	–	80,48	8,08	80,81	7,85
iso-C_3H_7	H	H	$C_{19}H_{22}O_2$	$150/_{0,09}$	–	81,17	8,18	80,81	7,85
H	H	CH_3	$C_{17}H_{18}O_2$	$140/_{0,15}$	78-79	80,64	6,62	80,28	7,13
H	H	OCH_3	$C_{17}H_{18}O_3$	$140\text{-}142_{0,03}$	50	75,65	7,31	75,53	6,72

Diméthoxy-3.4 gem-diphénylalcanes. — Ils sont obtenus à partir des alcènes correspondants par action de l'hydrogène en présence de nickel de Raney, soit à pression et température ordinaires, soit, dans le cas du diméthoxy-3.4 α-isopropyldiphénylméthane, à 150°C sous 50 kg/cm².

Ce sont des liquides incolores, assez visqueux, dont les caractéristiques sont données dans le tableau ci-dessous :

Formule (IV).						Analyse			
						Trouvé.		Calculé.	
R.	R′.	R″.	Formule brute.	É (°C/mm).	n_D^{2}.	C.	H.	C.	H.
C_2H_5	H	H	$C_{18}H_{22}O_2$	$145\text{-}146/_{0,09}$	1,5632	79,73	8,16	79,95	8,20
CH_3	CH_3	H	$C_{18}H_{22}O_2$	$129/_{0,005}$	1,5571	80,01	8,44	79,95	8,20
$n\text{-}C_3H_7$	H	H	$C_{19}H_{24}O_2$	$145/_{0,08}$	1,5582	80,26	8,21	80,24	8,51
iso-C_3H_7	H	H	$C_{19}H_{24}O_2$	$160/_{0,01}$	1,5588	80,30	8,66	80,24	8,51
H	H	CH_3	$C_{17}H_{20}O_2$	$130/_{0,003}$	1,5707	79,36	8,03	79,64	7,87
H	H	OCH_3	$C_{17}H_{20}O_3$	$140/_{0,01}$	1,5729	74,32	7,79	74,97	7,40

(*) Séance du 4 février 1963.

(¹) P. Berçot et R. Quelet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 130.

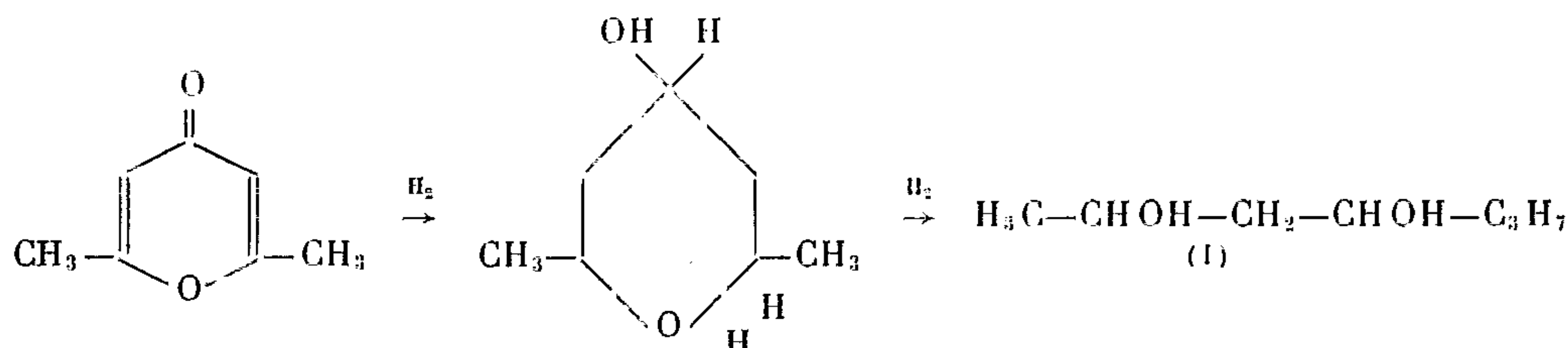
(*Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie organique II.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation de la diméthyl-2.6 pyrone-4. Étude de l'heptanediol-2.4 : formation d'acétals.* Note (*) de MM. **Olivier Riobé**, **Valentin Hérault** et **Lucien Gouin**, transmise par M. Marcel Delépine.

Dans les produits d'hydrogénation de la diméthyl-2.6 pyrone-4, on isole l'heptanediol-2.4. Pour lever les indécisions sur la pureté de ce produit, dont les constantes de certains dérivés ne sont pas en accord avec celles données dans la littérature, des acétals cycliques ont été préparés, puis hydrolysés. On conclut à la présence d'un diol unique.

La diméthyl-2.6 pyrone-4 présente, en raison de sa structure, un intérêt spécial vis-à-vis des agents réducteurs. La recherche des moyens de réduction sélective du carbonyle ou des liaisons multiples, a conduit les chimistes à étudier le comportement de cette γ-pyrone vis-à-vis de l'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney. Désirant étendre à ce composé les procédés de réduction par les hydrures mixtes que l'un de nous a étudiés sur l'acide kojique, nous avons d'abord repris l'étude de l'hydrogénation catalytique.

Les principaux résultats obtenus jusqu'ici sont ceux décrits par J. J. de Vrieze [1]; en opérant sous pression, il isole un mélange d'isomères du diméthyl-2.6 tétrahydropyrannol-4 (56 %) et d'heptanediol-2.4 (34 %). Plus tard, Cornubert et ses collaborateurs [2] ont constaté qu'à la pression ordinaire, l'hydrogénation conduit à la formation de diméthyl-2.6 tétrahydropyrannol-4, puis à celle de l'heptanediol-2.4 par hydrogénolyse de l'alcool obtenu.



Nous avons opéré vers 100° et sous 100 kg de pression, en présence de nickel de Raney, en solution dans l'alcool; on obtient le diméthyl-2.6 tétrahydropyrannol-4 dont l'étude sera poursuivie dans une prochaine publication, et, avec un rendement de 30 %, un liquide visqueux qui doit être l'*heptanediol*-2.4 (I) ($C_7H_{16}O_2$) : $É_{21}$ 124°; $n_D^{16,5}$ 1,4428; $d_4^{16,5}$ 0,933.

Analyse : calculé %, C 63,64; H 12,12; trouvé %, C 63,90; H 11,95.

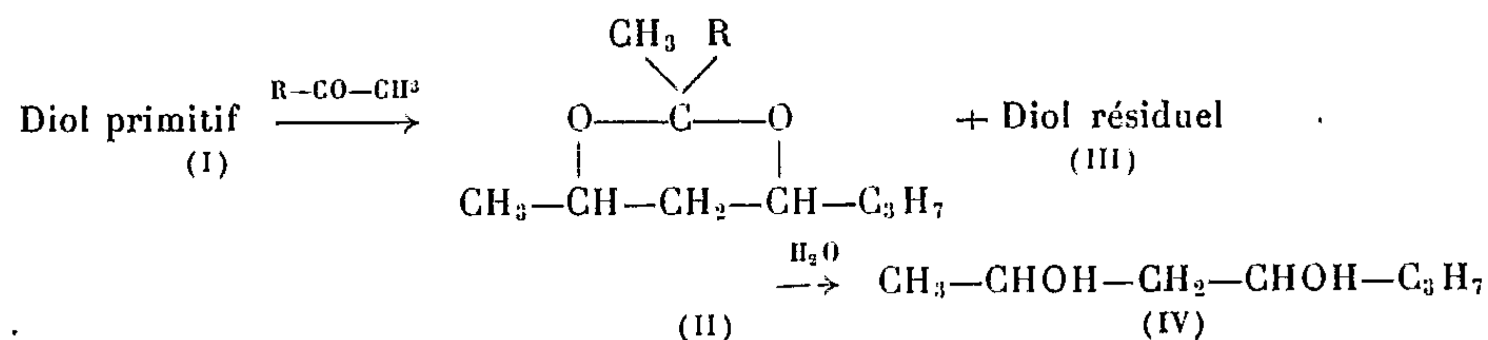
Ces constantes sont en bon accord avec celles décrites dans la littérature. Nous avons cependant observé une brisure dans la courbe d'hydrogénation, due non pas à l'hydrogénation sélective du carbonyle et des doubles liaisons, mais à l'hydrogénolyse du diméthyltétrahydropyrannol en heptanediol.

Diacétate de l'heptanediol-2.4 ($C_{11}H_{20}O_4$) : Rdt 93 %; $É_{19}$ 117°; n_D^{19} 1,4240; d_4^{19} 0,977. Calculé %, C 61,11; H 9,26; CH_3CO 39,82; trouvé %, C 61,10; H 9,35; CH_3CO 40,00.

Diphényluréthane de l'heptanediol-2.4 ($C_{21}H_{26}N_2O_4$) : F 108-109° (alcool à 80 %). Calculé %, N 7,57; trouvé %, N 7,75.

Le point de fusion de cette diphényluréthane (109°) est *nettement* différent de celui donné par Cornubert (F 122°) et par P. S. Stutsman et H. Adkins (3) (F 101°); ces derniers ont préparé l'heptanediol-2.4 par réduction de l'heptanedione-2.4. Pensant que cette différence provenait de l'impureté de notre heptanediol-2.4, nous avons essayé de le purifier, en utilisant la formation d'acétals cycliques.

En présence d'acide paratoluène sulfonique, plusieurs dérivés carbonylés R—CO—CH_3 ont été condensés avec le diol (I), au sein de l'éther de pétrole (R = H, CH_3) ou du benzène [(4), (5)] (R = C_2H_5, C_3H_7). On obtient des acétals cycliques (II) dont les constantes sont données dans le tableau suivant, et un produit résiduel (III).



Acétals (II).

R.	Formules.	Rdt (%).	É (°C/mm).	n_D^t.	d_4^t.	C % calculé.	C % trouvé.	H % calculé.	H % trouvé.
H.....	$C_9H_{18}O_2$	79	69/17	$1,4260^{17}$	$0,902^{17}$	68,35	68,20	11,40	11,45
CH_3...	$C_{10}H_{20}O_2$	65	68/19	$1,4270^{16}$	$0,892^{16}$	69,77	69,80	11,63	11,20
C_2H_5...	$C_{12}H_{21}O_2$	67	81/17	$1,4300^{20}$	$0,893^{20}$	70,97	70,40	11,83	11,80
C_3H_7...	$C_{12}H_{24}O_2$	70	100/25	$1,4310^{22}$	$0,883^{22}$	72,00	71,90	12,00	11,95

Ces acétals, stables en milieu alcalin même concentré, sont hydrolysés en présence d'acide sulfurique dilué. On régénère l'heptanediol-2.4 avec un rendement moyen de 90 %.

Nous avons rassemblé dans les tableaux suivants les constantes et analyses des diols primitif (I), résiduel (III) et obtenu par hydrolyse des acétals (IV), ainsi que celles de leurs dérivés (diacétates, diphényluréthanes).

Heptanediol-2.4 ($C_7H_{16}O_2$).

	É (°C/mm).	n_D^t.	d_4^t.	C % calculé.	C % trouvé.	H % calculé.	H % trouvé.
(I)...........	124/21	$1,4428^{16,5}$	$0,933^{16,5}$	63,64	63,90	12,12	11,95
(III).........	127/22	$1,4440^{17}$	$0,936^{17}$	63,64	64,00	12,12	12,00
(IV).........	117/13	$1,4420^{16,5}$	$0,932^{16,5}$	63,64	63,60	12,12	12,00

Diacétates ($C_{11}H_{20}O_4$).

	É (°C/mm).	n_D^t.	d_4^t.	C % calculé.	C % trouvé.	H % calculé.	H % trouvé.	CH_3CO % calculé.	CH_3CO % trouvé.
(I).....	117/19	1,4240[19]	0,977[19]	61,11	61,10	9,26	9,35	39,82	40,00
(III)...	113/15	1,4240[16]	0,978[16]	61,11	61,25	9,26	9,60	39,82	39,95
(IV)...	124/24	1,4240[18]	0,978[18]	61,11	61,10	9,26	9,30	39,82	39,90

Diphényluréthanes ($C_{21}H_{26}N_2O_4$).

	F (Maquenne). (°C).	C % calculé.	C % trouvé.	H % calculé.	H % trouvé.	N % calculé.	N % trouvé.
(I).........	108-109	68,11	68,50	7,03	7,15	7,57	7,75
(III)........	108-109	68,11	67,80	7,03	7,20	7,57	7,90
(IV)........	109-110	68,11	67,90	7,03	7,05	7,57	7,65

Si ces expériences n'ont pu nous permettre de résoudre le problème posé par la différence entre les points de fusion des diphényluréthanes, elles nous ont montré que la réaction d'acétalisation est limitée et sans doute équilibrée, et que le produit (I) obtenu par hydrogénolyse est le seul heptanediol-2.4.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) J. J. DE VRIEZE, *Rec. Trav. Chim.*, 66, 1947, p. 486.

(2) R. CORNUBERT, R. DELMAS, S. MONTEIL et J. VIRIOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 40.

(3) P. S. STUTSMAN et H. ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 3303.

(4) V. HERAULT (sous presse).

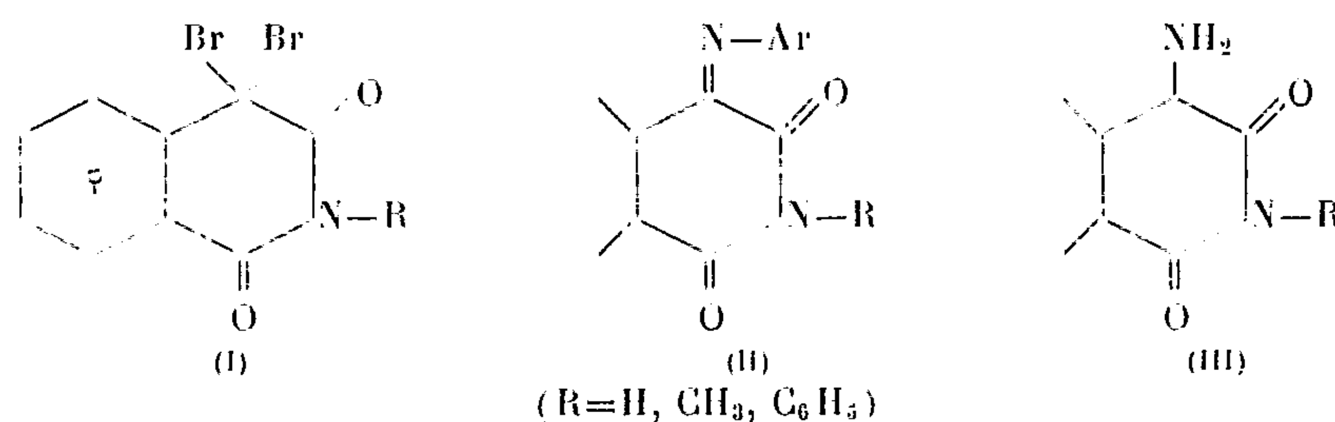
(5) W. E. CONRAD, B. D. GESNER, L. A. LEVASSEUR, R. M. MURGHY et H. M. CONRAD, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3571.

(*Laboratoire de Chimie organique, Université Catholique de l'Ouest, Angers.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques nouveaux dérivés des homophtalimides.* Note (*) de MM. **Jean Décombe** et **Claude Fournier**, transmise par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre d'une étude sur la comparaison des phénomènes de tautomérie dans le groupe du γ-hydroxycarbostyrile et de l'homophtalimide, il a été préparé quelques nouveaux dérivés de ce dernier composé et de ses produits de substitution à l'azote. La présente Note porte sur la description des composés dibromés, aryl-iminés (ou azométhines) et aminés.

Ces dérivés répondent aux formules respectives suivantes :



1. *Dérivés dibromés.* — Seul le dérivé dibromé de l'homophtalimide se trouve incidemment cité dans la littérature ([1]) sans aucune indication sur sa préparation et ses caractères physiques. En fait, la préparation de ces dérivés à l'état pur exige des conditions assez strictes. En particulier, il faut opérer en milieu rigoureusement anhydre, l'homophtalimide étant dissoute dans l'alcool absolu et le brome dans le chloroforme. La précipitation est généralement spontanée; dans le cas contraire, on l'amorce par un refroidissement énergique. Le produit est ensuite recristallisé dans l'alcool. Les rendements sont de l'ordre de 80 à 90 %.

Dibromohomophtalimide : F 162°. Dosage de brome : $C_9H_5O_2NBr_2$, calculé %, Br 50,15; trouvé %, Br 50,85.

Dibromo-N-méthylhomophtalimide : F 140°. Dosage de brome : $C_{10}H_7O_2NBr_2$, calculé %, Br 47,76; trouvé %, Br 48,20.

Dibromo-N-phénylhomophtalimide : F 146°. Dosage de brome : $C_{15}H_9O_2NBr_2$, calculé %, Br 40,50; trouvé %, Br 40,48.

2. *Azométhines.* — Les dérivés bromés précédents se condensent avec une extrême facilité à froid avec les amines aromatiques en conduisant à des azométhines qui sont nécessairement différentes de celles qu'on obtient par la méthode de A. Meyer et R. Vittenet ([2]). On agite le dérivé dibromé en suspension dans l'alcool avec 3 mol d'arylamines. Le dérivé dibromé disparaît progressivement et fait place à un nouveau précipité fortement coloré d'azométhine qu'on essore, lave abondamment avec de l'eau pour éliminer le bromhydrate d'amine formé et fait recristalliser dans l'alcool. Les rendements varient entre 70 et 90 %.

Parmi les nombreux composés, inconnus jusqu'ici, que nous avons préparés, citons :

Phényliminophtalonimide $C_{15}H_{10}O_2N_2$: aiguilles rouges; F 233°.

β-Naphtyliminophtalonimide $C_{19}H_{12}O_2N_2$: cristaux bruns; F 239°.

Phénylimino-N-méthylphtalonimide $C_{16}H_{12}O_2N_2$: cristaux rouges; F 150°.

β-Naphtylimino-N-méthylphtalonimide $C_{20}H_{14}O_2N_2$: cristaux bruns; F 121°.

Phénylimino-N-phénylphtalonimide $C_{21}H_{14}O_2N_2$: cristaux rouges; F 165°.

β-Naphtylimino-N-phénylphtalonimide $C_{25}H_{16}O_2N_2$: aiguilles brunes; F 210°.

Nous rappelons que le nom d'*acide phtalonique* a été attribué à l'acide $C_6H_4\begin{array}{l}\diagup CO-CO_2H \\ \diagdown CO_2H \text{ (ortho)}\end{array}$, dont on conçoit facilement l'imide entre les deux CO_2H et l'imine sur le CO [d'où les azométhines (II)].

3. *Dérivés aminés.* — On sait que les homophtalimides réagissent avec l'acide nitreux pour donner des dérivés isonitrosés. Signalons ici que les points de fusion que nous avons trouvés pour l'isonitrosohomophtalimide (318°), ses dérivés N-méthylés (212°) et N-phénylés (278°) sont assez différents de ceux que fournit la littérature [3]. Ces composés s'hydrogènent catalytiquement avec une extrême facilité. Mais les amines formées, très sensibles à l'action de l'humidité et de l'oxygène ne peuvent pas être isolées à l'état libre. Par contre, leur chlorhydrate s'isole facilement, en effectuant l'hydrogénation dans l'alcool absolu contenant la quantité théorique d'acide chlorhydrique concentré et en ajoutant de l'éther anhydre après avoir séparé le catalyseur. On notera que les dérivés isonitrosés mis en jeu sont peu solubles dans l'alcool, mais qu'ils passent progressivement en solution au fur et à mesure que se poursuit l'hydrogénation. Les sels obtenus sont recristallisés dans l'alcool et l'éther.

On a ainsi préparé :

Le chlorhydrate de l'aminohomophtalimide : $F_{(déc.)}$ 209°. Dosage de chlore : $C_9H_9O_2N_2Cl$, calculé %, Cl 16,72; trouvé %, Cl 16,70.

Le chlorhydrate de l'amino-N-méthylhomophtalimide : $F_{(déc.)}$ 163°. Dosage de chlore : $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$, calculé %, Cl 15,67; trouvé %, Cl 15,69.

Le chlorhydrate de l'amino-N-phénylhomophtalimide : $F_{(déc.)}$ 157°. Dosage de chlore : $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl$, calculé %, Cl 12,30; trouvé %, Cl 12,36.

Passage aux phtalonimides. — Il semblait *a priori* que l'hydrolyse des dérivés dibromés et des dérivés isonitrosés des homophtalimides dût conduire aux phtalonimides. Mais cette voie ne permet pas d'obtenir des produits définis. Par contre, on les obtient très facilement par l'un des procédés suivants :

a. Hydrolyse des azométhines phénylés selon le procédé décrit par A. Meyer et R. Vittenet [3], mais qui devient ici beaucoup plus simple

parce qu'il n'y a pas lieu de préparer intermédiairement un dérivé nitrosé de la paradiméthylaniline ou de l'antipyrine;

b. Hydrolyse oxydante des amines réalisée de la manière suivante : on hydrogène un dérivé isonitrosé de l'homophtalimide dans l'acide acétique et l'on verse ensuite la liqueur débarrassée du platine dans une solution d'acide chromique. La précipitation de la phtalonimide est immédiate et nous avons retrouvé par cette voie les trois phtalonimides correspondant aux trois homophtalimides étudiées, et parfaitement connues par ailleurs.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) A. MEYER et G. BOUCHET, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 373.

(2) A. MEYER et R. VITTENET, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 531.

(3) A. MEYER et R. VITTENET, *Ann. Chim.*, 17, 1932, p. 344 et 382.

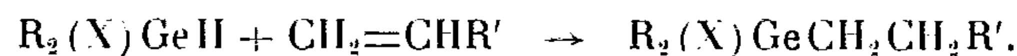
(*Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'addition des alcoylhalogénogermanes avec les composés éthyléniques et acétyléniques.* Note (*) de MM. **Michel Lesbre, Jacques Satgé** et **Michel Massol**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les alcoylhalogénogermanes R_2XGeH ont été confrontés avec divers composés éthyléniques et acétyléniques. L'addition sur les liaisons insaturées carbone-carbone se fait sans catalyseur. La présence d'un halogène dans la molécule de ces composés semble augmenter sensiblement la réactivité de la liaison Ge—H comparativement aux trialcoylgermanes R_3GeH.

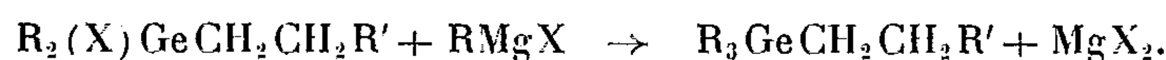
Si les hydrures d'alcoylgermanium R_3GeH s'additionnent sur la liaison insaturée des alcènes et des alcynes généralement en présence de catalyseurs platinés [(1), (2), (3)], les alcoylhalogénogermanes $R_2(X)GeH$ le font avec de meilleurs rendements et en l'absence de tout catalyseur.

Nous avons fait réagir les chloro- et bromodiéthylgermane (3) et les chloro-, bromo-, et iododibutylgermane (4) sur quelques dérivés éthyléniques et acétyléniques. Nous avons généralement opéré en tube scellé à une température moyenne de 140°. Les dérivés obtenus ont une structure linéaire :



$$R_2(X)GeH + CH_2{=}CHR' \rightarrow R_2(X)GeCH_2CH_2R'.$$

L'alcoylation de certains de ces dérivés par les organomagnésiens conduit aux dérivés d'addition isolés à partir des trialcoylgermanes :



$$R_2(X)GeCH_2CH_2R' + RMgX \rightarrow R_3GeCH_2CH_2R' + MgX_2.$$

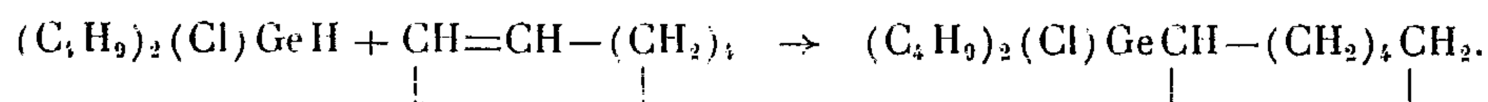
Addition sur les dérivés éthyléniques. — *a. Octène*-1. — Nous avons fait réagir en tube scellé à 150° pendant 5 h un mélange équimoléculaire de dibutylchlorogermane et d'octène-1. Le dérivé d'addition a été isolé avec un rendement de 80 %.

Dans les mêmes conditions expérimentales les dibutylbromogermane et dibutyliodogermane s'additionnent avec des rendements de 85 et 90 %.

Les halogénures de dibutyloctylgermanium ainsi obtenus réduits par $LiAlH_4$ conduisent au dibutyloctylgermane :

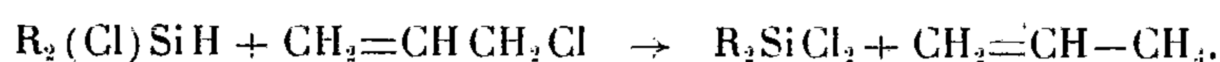
$(C_4H_9)_2(C_8H_{17})GeH$, $É_9$ 153°C; n_D^{20} 1,4558; d_4^{20} 0,9292; RM_D calculé, 88,24; trouvé, 88,04.

b. Cyclohexène. — A 150° la fixation du dibutylchlorogermane sur la double liaison du cyclohexène conduit au chlorure de dibutylcyclohexylgermanium (Rdt 70 %) :



$$(C_4H_9)_2(Cl)GeH + \underbrace{CH{=}CH-(CH_2)_4}_{} \rightarrow (C_4H_9)_2(Cl)Ge\underbrace{CH-(CH_2)_4CH_2}_{}.$$

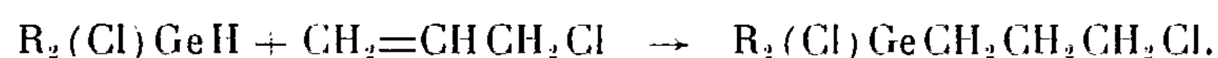
c. Le chlorure d'allyle. — L'addition des alcoylhalogénosilanes sur la double liaison du chlorure d'allyle est difficile à obtenir même en présence de catalyseur platiné. La réaction de clivage est prépondérante (5) :



$$R_2(Cl)SiH + CH_2{=}CHCH_2Cl \rightarrow R_2SiCl_2 + CH_2{=}CH-CH_3.$$

Avec les dérivés isologues du germanium nous avons obtenu une addition quasi quantitative en tube scellé à 150° sans aucun catalyseur.

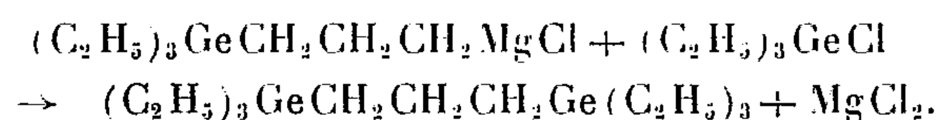
Les diéthyl- et dibutylchlorogermanes s'additionnent avec des rendements moyens de 90 %.



$$R_2(Cl)GeH + CH_2{=}CHCH_2Cl \rightarrow R_2(Cl)GeCH_2CH_2CH_2Cl.$$

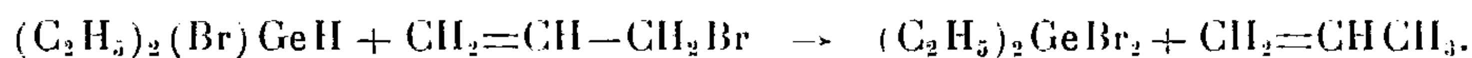
Le traitement de ces dérivés par les organomagnésiens RMgCl conduit aux chloro-3 propyltrialcoylgermanium $R_3GeCH_2CH_2CH_2Cl$.

Le magnésien du chloro-3 propyltriéthylgermanium confronté avec $(C_2H_5)_3$ GeCl conduit au digermane symétrique que nous avions déjà obtenu par addition de $(C_2H_5)_3GeH$ à l'allyltriéthylgermanium [(3), (6)].



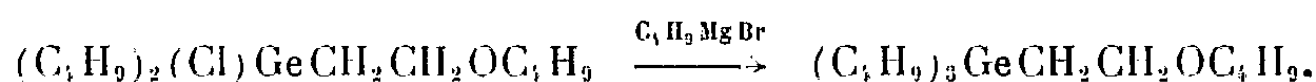
$$(C_2H_5)_3GeCH_2CH_2CH_2MgCl + (C_2H_5)_3GeCl$$
$$\rightarrow (C_2H_5)_3GeCH_2CH_2CH_2Ge(C_2H_5)_3 + MgCl_2.$$

Il est à noter que le bromure d'allyle et le diéthylbromogermane donnent dans les mêmes conditions expérimentales principalement la réaction de clivage



$$(C_2H_5)_2(Br)GeH + CH_2{=}CH{-}CH_2Br \rightarrow (C_2H_5)_2GeBr_2 + CH_2{=}CHCH_3.$$

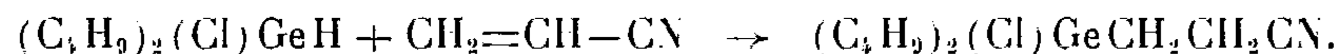
d. Le vinylbutyléther s'additionne à 140° sur le dibutylchlorogermane avec un rendement de 80 %. Le chlorure de dibutylbutoxyéthylgermanium ainsi obtenu traité par C_4H_9MgBr conduit au dérivé isolé à partir du tributylgermane (3) :



$$(C_4H_9)_2(Cl)GeCH_2CH_2OC_4H_9 \xrightarrow{C_4H_9MgBr} (C_4H_9)_3GeCH_2CH_2OC_4H_9.$$

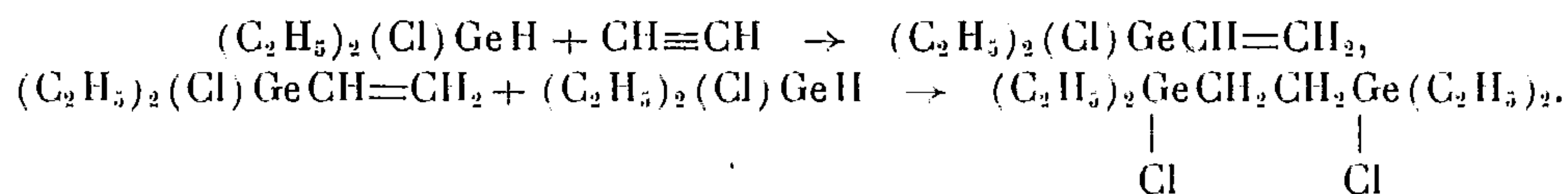
e. L'alcool allylique. — Après 20 h à 150° l'alcool allylique s'additionne sans catalyseur au dibutylchlorogermane avec un rendement de 65 %. Il est à noter que l'alcool allylique ne réagit sur $(C_4H_9)_3GeH$ qu'en présence de catalyseur platiné (3) et ne réagit pas sur les silanes isologues.

f. L'acrylonitrile. — A 100° donne une réaction de cyanoéthylation très régulière avec un rendement de 70 % :



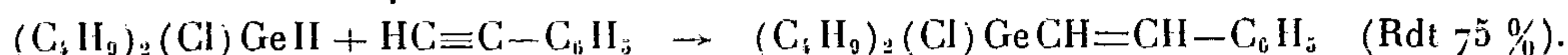
$$(C_4H_9)_2(Cl)GeH + CH_2{=}CH{-}CN \rightarrow (C_4H_9)_2(Cl)GeCH_2CH_2CN.$$

Addition sur les dérivés acétyléniques. — *a. Acétylène.* — On fait buller l'acétylène pendant 8 h dans le diéthylchlorogermane à 100-110°. On aboutit au digermane : Le bis-(diéthylchlorogermyl)-1.2 éthane avec un rendement de 50 %. La réaction a lieu en deux temps :



$$(C_2H_5)_2(Cl)GeH + CH{\equiv}CH \rightarrow (C_2H_5)_2(Cl)GeCH{=}CH_2,$$
$$(C_2H_5)_2(Cl)GeCH{=}CH_2 + (C_2H_5)_2(Cl)GeH \rightarrow (C_2H_5)_2Ge(Cl)CH_2CH_2Ge(Cl)(C_2H_5)_2.$$

b. Le phénylacétylène. — Un mélange équimoléculaire de dibutylchlorogermane et de phénylacétylène chauffé 6 h à 120° conduit au chlorure de dibutylstyrylgermanium :



$$(C_4H_9)_2(Cl)GeH + HC\equiv C-C_6H_5 \rightarrow (C_4H_9)_2(Cl)GeCH=CH-C_6H_5 \quad (\text{Rdt } 75\ \%).$$

Nous donnons ci-dessous la liste de nouveaux dérivés du germanium isolés dans ces différentes synthèses avec leurs principales constantes physiques et analyses.

	É (°C/mm).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	Analyses. C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.	X % calc.	X % tr.
$(C_4H_9)_2(Cl)Ge(CH_2)_7CH_3$....	$134,5/_{0,6}$	1,4661	1,0078	57,29	57,33	10,51	10,43	10,56	10,51
$(C_4H_9)_2(Br)Ge(CH_2)_7CH_3$....	$123,5/_{0,3}$	1,4789	1,1258	50,57	50,57	9,28	9,36	21,03	21,18
$(C_4H_9)_2(I)Ge(CH_2)_7CH_3$.....	$143,5/_{0,5}$	1,5002	1,2508	45,00	44,98	8,26	8,09	29,72	20,40
$(C_4H_9)_2(Cl)GeCH(CH_2)_4CH_2$. (cycle : CH lié à CH_2)	$163,5/_{13}$	1,4891	1,0897	55,05	55,02	9,57	9,61	11,61	11,68
$(C_2H_5)_2(Cl)GeCH_2CH_2CH_2Cl$..	$109/_{10}$	1,4862	1,2669	34,49	34,55	6,61	6,70	29,09	29,18
$(C_4H_9)_2(Cl)GeCH_2CH_2CH_2Cl$..	$148/_8$	1,4820	1,1568	44,06	44,15	8,06	8,10	23,65	23,70
$(C_2H_5)_3GeCH_2CH_2CH_2Cl$....	$100,5/_{10}$	1,4698	1,1025	45,54	45,58	8,91	8,93	14,94	14,74
$(C_4H_9)_2(Cl)GeCH_2CH_2OC_4H_9$..	$164/_{10}$	1,4625	1,0489	51,98	51,99	9,66	9,55	10,96	11,07
$(C_4H_9)_2(Cl)GeCH_2CH_2CH_2OH$.	$116/_{0,5}$	1,4828	1,1377	46,95	46,99	8,95	8,88	12,60	12,64
$(C_4H_9)_2(Cl)GeCH_2CH_2CN$...	$168,5/_{10}$	1,4782	1,1349	47,80	47,73	8,02	8,23	12,83	12,85
$(C_2H_5)Ge(Cl)CH_2CH_2Ge(Cl)(C_2H_5)_2$...	$163/_{10}$	1,5020	1,3266	33,32	33,34	6,71	6,73	19,67	19,56
$(C_4H_9)_2(Cl)GeCH=CHC_6H_5$...	$140/_{0,4}$	1,540	1,1293	59,05	58,85	7,74	77,87	10,89	10,88

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) M. LESBRE et J. SATGÉ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 471.

(2) M. LESBRE et J. SATGÉ, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2220.

(3) J. SATGÉ, *Thèse* (*Ann. Chim.*, Paris, 6, 1961, p. 519).

(4) H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3016.

(5) A. D. PETROV, V. A. PONOMARENKO, B. A. SOKOLOV et G. V. ODABASHYAN, *Izvestia Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 10, 1957, p. 1206.

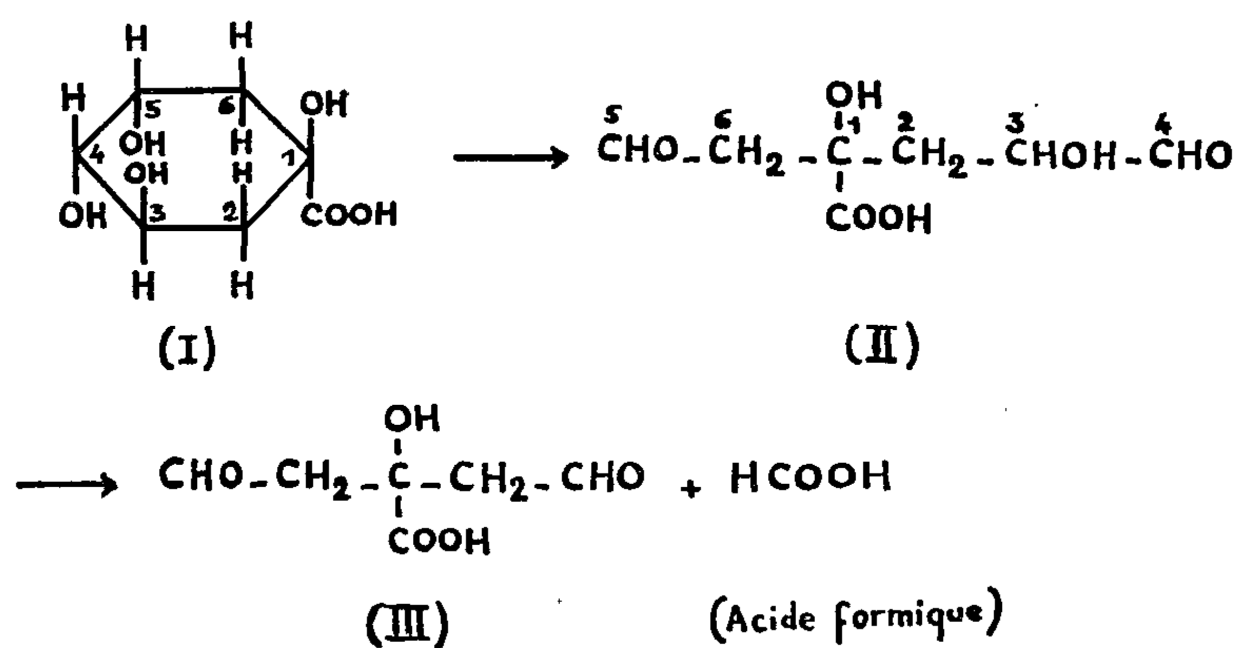
(6) P. MAZEROLLES et M. LESBRE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2018.

(*Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la réaction thiobarbiturique au dosage de l'acide quinique et de ses esters caféiques.* Note (*) de MM. **Pierre Mesnard** et **Guy Devaux**, présentée par M. René Fabre.

Le dialdéhyde citrique, issu de l'oxydation périodique de l'acide quinique ou de ses esters, se condense avec l'acide thiobarbiturique pour donner une coloration rouge, applicable à un dosage colorimétrique.

L'acide quinique (I), comportant dans sa molécule deux hydroxyles vicinaux en position cis, peut être oxydé par l'acide periodique selon la réaction classique de Malaprade ([6]), développée par Fleury, Courtois et coll. [([3]), ([4])]. Fischer et Dangschat ([5]) ont montré qu'il se forme un dialdéhyde (II), conduisant au dialdéhyde citrique (III).



Indépendamment des applications analytiques déjà décrites [([1]), ([2]), ([8]), ([9])], nous avons envisagé la possibilité de condensation du dialdéhyde citrique, en milieu acide et à chaud, avec l'acide thio-2 barbiturique.

L'expérience nous a effectivement révélé qu'il apparaît une coloration verte, fugace, faisant place à une intense teinte rouge (λ_{max} 549-550 mμ), très stable, même à la lumière, extractible par la cyclohexanone, se dégradant par alcalinisation, lentement à froid, rapidement à chaud, et virant au jaune.

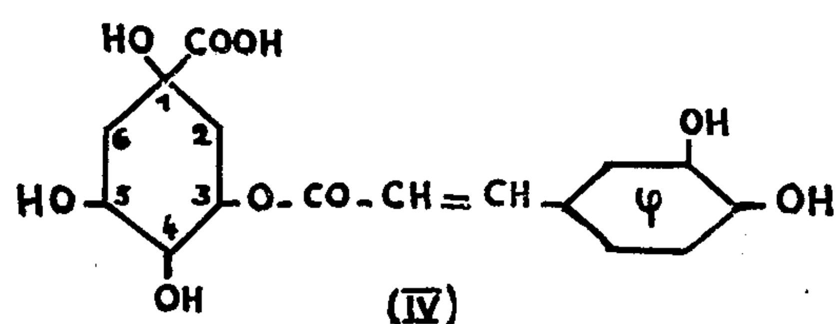
Nous avons ainsi à notre disposition une méthode de dosage colorimétrique de l'acide quinique, que nous avons également appliquée à ses esters caféiques naturels, les acides chlorogénique et isochlorogénique.

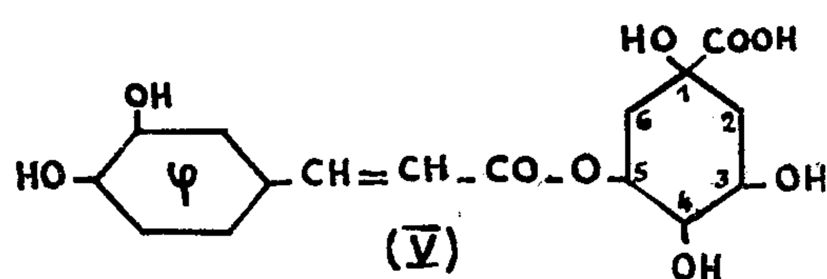
Cas de l'acide quinique. — L'étude détaillée de la réaction, (influence de la durée de l'oxydation périodique, du chauffage, spectre d'absorption, vérification de la loi de Berr-Lambert) nous a conduits au protocole suivant :

1 ml de solution contenant moins de 30 μg d'acide quinique est traité par 1 ml de solution d'acide periodique 0,025 N dans H_2SO_4 0,1 N. Au bout de 10 mn, l'oxydation est arrêtée par addition de 2 millilitres d'une solution

d'arsénite de sodium à 2 % dans H_2SO_4 0,5 N. On ajoute enfin 2 ml d'une solution aqueuse d'acide thiobarbiturique à 0,6 % à pH 5. On porte au bain-marie bouillant pendant 30 mn. La coloration verte apparaît au bout de 2 mn et vire ensuite au rouge. On refroidit, complète à 10 ml avec de l'acétone et lit au spectrophotomètre à 550 mμ sous une épaisseur de 2 cm contre un blanc réactif réalisé dans les mêmes conditions, la solution d'acide quinique étant remplacée par de l'eau distillée. La méthode permet de doser aisément 5 μg d'acide quinique dans la prise d'essai de 1 ml. La sensibilité peut être notablement augmentée par extraction du dérivé coloré par la cyclohexanone.

Cas des esters caféiques de l'acide quinique. — Nous avons étendu l'application de la méthode aux acides chlorogénique ou caféyl-3 quinique (IV) et isochlorogénique ou caféyl-5 quinique (V).





Ni l'un ni l'autre de nous a fourni la coloration attendue, qui apparaît au contraire si l'oxydation periodique est précédée d'une hydrolyse alcaline ou si elle est prolongée pendant 24 h. En ce qui concerne l'acide isochlorogénique, ce résultat est à rapprocher de celui que nous avons relaté au sujet des hétérosides à digitoxose acétylé ([7]). L'oxydation periodique nécessitant la liberté des hydroxyles en 4 et 5, l'acide caféique, qui bloque l'hydroxyle en 5, doit au préalable être détaché de la molécule.

Pour l'acide chlorogénique (IV), dont les hydroxyles en 4 et 5 sont libres, la formation du dialdéhyde citrique exige la libération de l'hydroxyle en 3 de l'acide quinique, réalisée, soit par saponification, soit par contact prolongé avec le réactif oxydant.

Cas d'un mélange d'acide quinique et de ses esters caféiques. — Dans un mélange des trois acides, quinique, chlorogénique et isochlorogénique, la réaction barbiturique est donnée, après oxydation periodique, par l'acide quinique seul; si cette dernière est précédée d'une hydrolyse alcaline, elle résultera de l'action des trois acides. Il est dès lors possible de caractériser et de doser séparément l'acide quinique d'une part, les acides chlorogénique et isochlorogénique d'autre part.

Conclusion. — L'oxydation periodique de l'acide quinique conduit au dialdéhyde citrique, qui se condense avec l'acide thio-2 barbiturique en donnant un composé fortement coloré en rouge. La réaction n'est applicable aux acides chlorogénique et isochlorogénique qu'après saponification de la fonction ester. La méthode est valable en analyse quantitative.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) R. A. CARTWRIGHT et E. A. H. ROBERTS, *Chem. and Ind.*, 1955, p. 230.
(2) I. A. CIFONELLI et F. SMITH, *Anal. Chem.*, 26, 1954, p. 1132.
(3) J. E. COURTOIS, *Arquiv. Portug. Bioquim.*, 5, 1962, p. 536.
(4) J. E. COURTOIS et M. GUERNET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 24, 1957, p. 1388.
(5) H. C. L. FISCHER et G. DANGSCHAT, *Helv. Chim. Acta*, 17, 1934, p. 1196.
(6) L. MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 43, 1928, p. 683.
(7) P. MESNARD et G. DEVAUX, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 497.
(8) M. NAGASAWA, *J. Agric. Chem. Soc. Japan. Bull.*, 22, 1958, p. 205.
(9) J. VOIGT et K. RAUSCHER, *Nahrungs.*, 5, 1961, p. 227.

(*Laboratoire de Chimie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles recherches sur la préparation de méthoxy-1 alcène-1 ynes-3, éthers d'énols d'aldéhydes β-acétyléniques, à partir du méthoxy-1 butène-1 yne-3.* Note (*) de MM. **René R. Durand**, **Léon Piaux** et Mlle **Solange Travers**, présentée par M. Georges Champetier.

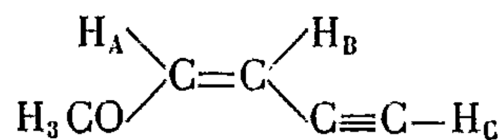
Le méthoxy-1 butène-1 yne-3 sodé par l'amidure de sodium au sein de l'ammoniac liquide à l'ébullition de celui-ci, fournit par action de bromures d'alcoyles linéaires les méthoxy-1 alcène-1 ynes-3 correspondants avec des rendements variant de 50 à 85 %.

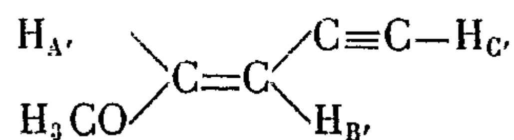
On peut atteindre les alcoxy-1 alcène-1 ynes-3 ($R—C\equiv C—CH=CHOR'$ avec $R \neq H$ et $R' = CH_3$ ou C_2H_5) éthers d'énols d'aldéhydes β-acétyléniques, soit par transposition de Favorsky des acétals α-acétyléniques [1], soit par alcoylation du méthoxy-1 butène-1 yne-3 sodé par l'amidure de sodium au sein de l'éther anhydre à 0° [2], mais il ne semble pas que cette dernière méthode puisse être généralisée; en effet, Herbertz n'a signalé dans ces conditions que la synthèse des méthoxy-1 pentène-1 yne-3, méthoxy-1 hexène-1 yne-3 et méthoxy-1 heptène-1 yne-3; nous comparerons ci-dessous les constantes données par cet auteur aux nôtres. Divers auteurs ont également préparé, d'une part, des méthoxy-1 alcène-1 ynes-3 avec $R \neq H$ par fixation de méthanol sur les diynes-1.3 [3], et d'autre part, des alkoxy-1 butène-1 ynes-3 ($R = H$) soit par addition d'alcools variés au butadiyne-1.3 [[4], [5]], soit par action de divers alcools en présence de potasse sur le dichloro-1.4 butyne-2 [[6], [7]].

Il était intéressant de rechercher si l'alcoylation du méthoxy-1 butène-1 yne-3 pouvait être réalisée de façon pratique et généralisée. Les résultats obtenus permettent d'affirmer que les bromures primaires linéaires réagissent bien dans l'ammoniac liquide à l'ébullition avec le méthoxy-1 butène-1 yne-3, sodé par le procédé classique [8] pour fournir les méthoxy-1 alcène-1 ynes-3 correspondants avec des rendements variant de 50 à 85 %.

Nous avons utilisé un méthoxy-1 butène-1 yne-3 commercial soigneusement redistillé (en évitant de distiller à fond pour prévenir l'explosion possible). Les constantes de la fraction mise en œuvre sont données dans le tableau ci-dessous.

L'étude du spectre R. M. N. [9] montre qu'il s'agissait d'un mélange de 90 % de cis au sens de Hirst et Grant [10] (pour lequel nous retrouvons les constantes de couplage en hertz déjà données par ces auteurs : $|J_{AB}| = 6{,}50$; $|J_{AC}| = 0{,}87$; $|J_{BC}| = 2{,}45$) et de 10 % de trans ($|J_{A'B'}| = 13{,}0$; $|J_{A'C'}| = 0{,}54$, $|J_{B'C'}| = 2{,}45$).





Les produits obtenus constituent également un mélange cis-trans dans lequel la proportion de forme trans est légèrement inférieure.

L'hydrogénation totale de la double et de la triple liaison (nickel Raney) effectuée sur les méthoxy-1 pentène-1 yne-3, méthoxy-1 hexène-1 yne-3 et méthoxy-1 décène-1 yne-3 donne, conformément aux prévisions, les :

méthoxy-1 pentane (É 99-100°; n_D^{20} 1,3842; calculé %, C 70,53; H 13,81; trouvé %, C 70,44; H 13,80);

méthoxy-1 hexane (É 125°; n_D^{20} 1,3981; calculé %, C 72,35; H 13,88; trouvé %, C 72,30; H 13,81);

méthoxy-1 décane (É$_{12}$ 94°; n_D^{20} 1,422; calculé %, C 76,67; H 14,04; trouvé %, C 76,48; H 13,98).

Les spectres infrarouges ([6]) des méthoxy-1 alcène-1 ynes-3 obtenus correspondent bien à la conjugaison acétylénique substitué-éthylénique, avec les fréquences 2180-2200 pour la triple liaison, 1620-1630 et 1660-1670 pour la liaison éthylénique (isomérie cis-trans).

Les constantes des produits obtenus de formule générale $R—C{\equiv}C—CH{=}CH—OCH_3$ sont ajoutées dans le tableau suivant à celles du méthoxy-1 butène-1 yne-3 de départ :

R.	Trouvé %. C.	Trouvé %. H.	Calculé %. C.	Calculé %. H.	É$_{20}$ (C).	n_D^{25}.	d_4^{25}.	R_M trouvé.	R_M calculé.	ΔR_M.
H..........	73,19	7,45	73,14	7,37	34	1,4799	0,905	25,78	24,46	1,32
CH_3........	74,73	8,34	74,97	8,39	59	1,4940	0,901	31,06	29,08	1,98
C_2H_5........	76,38	9,08	76,32	9,15	70	1,4893	0,887	35,86	33,70	2,16
n-C_3H_7......	77,24	9,65	77,37	9,74	83	1,4849	0,879	40,49	38,31	2,17
n-C_4H_9......	77,91	10,12	78,21	10,21	95-97	1,4821	0,872	45,20	42,93	2,26
n-C_5H_{11}.....	78,98	10,49	78,89	10,59	110	1,480	0,867	49,85	47,55	2,30
n-C_6H_{13}.....	79,28	10,86	79,46	10,92	123-125	1,478	0,865	54,38	52,17	2,21

Ces constantes varient régulièrement avec l'allongement de la chaîne carbonée. Elles s'écartent notablement (à l'exception de n_D) des résultats publiés par Herbertz [([2]), ([3])] :

$R{=}CH_3$: É$_{60}$ 71°; $d_4^{18,6}$ 0,9242; n_D^{20} 1,49208.

$R{=}C_2H_5$: É$_{80}$ 74°.

$R{=}n$-C_3H_7 : É$_{70}$ 75°.

Les produits obtenus permettent la préparation des méthoxydiènes, des aldéhydes β-acétyléniques et β-éthyléniques correspondants dont l'étude est poursuivie.

(*) Séance du 4 février 1963.

([1]) M. H. Durand et L. Piaux, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1055.

([2]) T. Herbertz, *Chem. Ber.*, 85, 1952, p. 481-482.

([3]) T. Herbertz, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 549.

([4]) M. F. Shostakovskiĭ et coll., *C. A.*, 53, n° 10117 *c*; 54, n° 8598 *g*; 55, n° 27044 *d*.

([5]) W. Franke et K. H. Seemann, D. R. P., 871.006 (19 mars 1953).

([6]) M. F. Shostakovskiĭ et coll., *C. A.*, 52, n°s 4469 *g* et 13 774 *g*; 53, n° 7002 *i*; 55, n° 350 *a*.

(7) A. KH. KHOMENKO et A. K. GORBAN, *Izvest. Akad. Nauk.* (*O. Kh. N.*), 1959, p. 1676-1677.

(8) *Organic Reactions*, V, p. 48-49.

(9) Les spectres de R. M. N. ont été effectués sur spectrographe « Varian A 60 ».

(10) R. C. HIRST et D. M. GRANT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2009-2010.

(*Laboratoire de Chimie des Composés non saturés, Faculté des Sciences*, 8, *rue Cuvier, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Découverte de sporomorphes dans des sédiments antérieurs à 550 M. A. (Briovérien).* Note de M[lle] **Marie-Madeleine Roblot**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des microcorps évoquant par leur morphologie les spores et microspores des cryptogames ont été découverts dans les phtanites du Briovérien moyen (X^{2a}), antérieurs à 550 M. A. Ces microorganismes sont désignés ici par le terme de *sporomorphes*.

Les microquartzites charbonneux, ou phtanites, du Briovérien moyen du massif Armoricain sont antérieurs à l'épisode glaciaire dont les tillites marquent une importante coupure stratigraphique entre Briovérien moyen et Briovérien supérieur ([1]) : les phtanites ont été remaniés, après leur plissement, dans les tillites. D'autre part, il est établi que les sédiments tillitiques ont été plissés à leur tour avec le Briovérien supérieur, au cours d'une dernière phase orogénique qui fut suivie de la mise en place des granites cadomiens. Or l'âge absolu de ces granites est de 550 M. A. ([2]).

Selon qu'on se réfère à l'échelle chronologique de Holmes (1960) qui établit la base du Cambrien à 600 M. A., ou que, avec les auteurs soviétiques, on considère comme Précambrien supérieur le Riphéen IV (620-540 M. A.), on contestera ou l'on admettra que le Briovérien appartient au Précambrien supérieur. Toutefois, les tendances issues des données actuelles de la stratigraphie armoricaine conduisent en général à admettre que le système Briovérien appartient au Précambrien supérieur. Si tel était l'âge réel du Briovérien, les formes d'apparence organique des phtanites seraient précambriennes au sens absolu du terme.

A diverses reprises, les auteurs ont signalé l'existence de microorganismes dans le Précambrien armoricain, encore que leur diagnose soit contestable. Pour ma part, ayant entrepris depuis plusieurs années l'étude des microcorps contenus dans les sédiments les plus anciens du massif Armoricain j'y ai reconnu plusieurs variétés de formes appartenant à des types de structure différente et de dimension variable. Après sélection d'un ensemble de microcorps de même catégorie morphologique, je crois devoir faire état des formes les plus fréquentes et en souligner l'analogie avec les sporomorphes décrits dans des niveaux du domaine prébaltique d'âge Cambrien inférieur ou même Riphéen, Éocambrien pour d'autres auteurs.

Le matériel restreint qui fait l'objet de cette Note provient de gisements appartenant à l'étage de la Lande des Vardes (X^{2a}) : le Briovérien moyen ayant été défini, à sa partie inférieure, dans cette localité (située près de Coutances, Manche), je me suis attachée à ne figurer ici que des microcorps qui en proviennent.

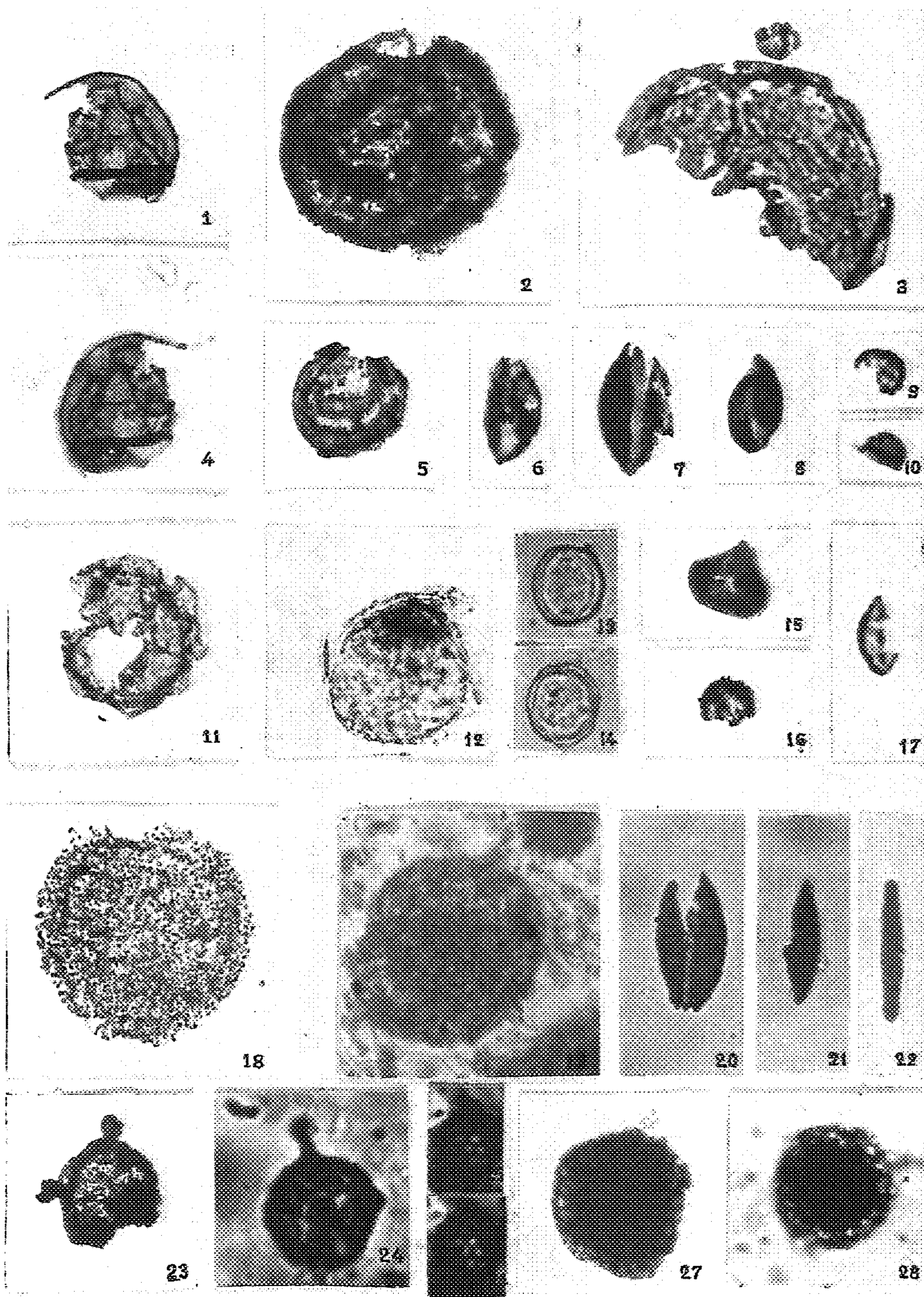
Au cours d'examens préliminaires de la roche en lames minces, j'ai constaté l'existence de niveaux privilégiés, particulièrement riches en

formes d'apparence organique, ainsi que cela s'observe dans d'autres roches charbonneuses déposées dans des conditions similaires. La plupart de ces corpuscules apparaissent colorés en jaune pâle ou jaune orangé, parfois ils sont de nuance plus foncée. Ils présentent de singulières analogies avec les sporomorphes décrits par les auteurs soviétiques. Pour une meilleure confrontation des observations, j'ai utilisé les techniques d'étude préconisées par ces auteurs qui les ont empruntées à la palynologie. J'ai choisi la méthode indiquée par B. W. Timofeev [3]; ainsi ai-je isolé plusieurs microorganismes. Cette méthode présente l'avantage de libérer l'observation des servitudes de l'examen en lames minces où la transparence du milieu est souvent médiocre, parfois nulle, et de mettre en évidence des formes qui passeraient inaperçues au sein des parties charbonneuses opaques. Il est important de souligner que la confrontation des résultats obtenus par ce procédé avec les préparations en lames minces de la roche constitue néanmoins un sérieux moyen de contrôle de l'authenticité d'origine des

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

N. B. — Tous les microorganismes figurés ici proviennent des phtanites briovériens de la Lande des Vardes, près de Coutances (Manche).

Fig. 1 et 4. — *Sporomorphe MR* 16/1 : taille, 39 μ. Les deux clichés présentent les deux faces du même organisme après retournement.
Fig. 2. — *Sporomorphe MR* 17/22 : forme assez fréquente, circulaire; diamètre, 75 μ.
Fig. 3. — *Sporomorphe MR* 14/26 : forme discoïdale (brisée); diamètre, 88 μ.
Fig. 5. — *Sporomorphe MR* 14/21 : forme discoïdale très fréquente; diamètre, 28 μ.
Fig. 6. — *Sporomorphe MR* 14/20 : forme elliptique; grand axe, 28 μ; petit axe, 15 μ.
Fig. 7. — *Sporomorphe MR* 14/17 : forme elliptique fréquente; grand axe, 28 μ; petit axe, 15 μ.
Fig. 8. — *Sporomorphe MR* 14/27 : forme elliptique; grand axe, 19 μ; petit axe, 11 μ.
Fig. 9. — *Sporomorphe MR* 14/1 : forme assez rare; taille, 13 μ.
Fig. 10. — *Sporomorphe MR* 14/11 : forme hémisphérique; taille, 14 μ.
Fig. 11. — *Sporomorphe MR* 15/2 : forme circulaire fréquente; diamètre, 39 μ.
Fig. 12. — *Sporomorphe MR* 18/9 : forme circulaire rare; diamètre, 45 μ.
Fig. 13 et 14. — *Sporomorphe MR* 18/17 : microcorps observé avec deux mises au point successives; diamètre, 21 μ; rare, mais se retrouve plus fréquemment en lames minces.
Fig. 15. — *Sporomorphe MR* 18/6 : forme de tendance tétraédrique; taille, 21 μ.
Fig. 16. — *Sporomorphe MR* 14/17 : taille, 13 μ.
Fig. 17. — *Sporomorphe MR* 14/3 : forme elliptique; taille, 21 × 12 μ.
Fig. 18. — *Sporomorphe MR* 15/23 : forme discoïdale fréquente; diamètre, 56 μ. S'observe aussi fréquemment en lame mince.
Fig. 19. — *Sporomorphe* 637/12 : analogue au précédent, mais obtenu dans une lame mince.
Fig. 20, 21 et 22. — *Sporomorphe* 15/14 : le même microorganisme; les clichés ont été obtenus en le faisant pivoter autour de son grand axe; la figure 22 montre bien le profil aplati de ces sporomorphes. Dimensions : 29 × 4 μ.
Fig. 23. — *Sporomorphe MR* 17/24 : diamètre, 36 μ.
Fig. 24. — *Incertæ sedis* 01/09, obtenu en lame mince; diamètre, 36 μ; à rapprocher de la figure 23.
Fig. 25 et 26. — *Sporomorphe* 02/06, obtenu en lame mince; diamètre, 16 μ.
Fig. 27. — *Sporomorphe MR* 18/16 : diamètre, 41 μ.
Fig. 28. — *Sporomorphe MR* 781/09 : diamètre, 40 μ; à rapprocher de la forme précédente.


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
20
21
22
23
24
27
28

microorganismes, car en dépit de précautions méticuleuses on pourrait redouter une pollution des broyats au cours de l'analyse.

Selon la terminologie que j'adopte provisoirement, le terme de *sporomorphe* sera appliqué ici à des microcorps dont la morphologie paraît comparable à celle des spores ou des microspores des cryptogames, et parfois à des types dont l'aspect évoque celui des grains de pollen. Les auteurs soviétiques ont cru devoir suivre l'usage d'introduire des définitions d'espèces et de genres dans la Nomenclature et de recourir à une taxonomie qui, initialement, concernait des microorganismes du Paléozoïque supérieur ou du Mésozoïque. Outre que cette manière de procéder paraisse susceptible d'accroître la confusion dans une Nomenclature déjà trop incertaine, elle préjuge de la constance panchronique. Or, en ce qui concerne le Briovérien, il manque trop de termes intermédiaires pour franchir les 300 M. A. qui séparent, au minimum, les sporomorphes découverts ici, d'organismes éventuellement homologues, spores, microspores ou pollens du Paléozoïque supérieur. En conséquence, pour désigner les organismes que j'ai découverts, j'ai adopté une simple numérotation d'inventaire.

Cette découverte de sporomorphes ne prendra toute sa signification que lorsque seront complètement analysées les autres structures organiques associées, soit ontologiquement, soit incidemment. C'est ce que je me propose de poursuivre, ayant déjà acquis d'importants indices de l'association phytologique du milieu phtanitique.

(1) M.-M. Roblot, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3720.
(2) M.-J. Graindor et G.-J. Wasserburg, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3875.
(3) B. V. Timofeev, *Trudy V.N.I.G.R.I.* (Leningrad), 163, nº 5, 1960.

(*Laboratoire de Géologie, Collège de France, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Sur quelques caractères morphométriques et morphoscopiques des conglomérats et des grès de la « série intermédiaire » d'In Abeless (Ahaggar occidental-Sahara central).* Note (*) de MM. **Michel Gravelle** et **Jean-Yves Thébault**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Les travaux récents (1) ont mis en évidence, en Ahaggar, de nombreux îlots épars de formations détritiques ou volcaniques, plissées et peu métamorphiques, reposant en discordance sur les séries cristallophylliennes (Suggarien et Pharusien) du socle antécambrien. Leurs caractéristiques lithologiques et structurales les différencient incontestablement des grès et conglomérats cambro-ordoviciens (?) du Tassili interne qui, d'ailleurs, les recouvrent encore en certains points (2). On sait que N. Menchikoff et P. Pruvost (3) ont proposé de classer sous l'étiquette « séries intermédiaires » les formations de ce type qui, faute d'argument paléontologique, ne peuvent être rattachées avec certitude ni à l'Antécambrien ni au Paléozoïque inférieur.

Nous apportons ici un premier complément (6) aux indications données récemment par l'un de nous (7) sur la « série intermédiaire » d'Amselka (4°56′E; 22°8′30″ N) et In Abeless (5° E; 22°16′20″ N). Celle-ci est représentée essentiellement par une alternance confuse de sédiments détritiques fins (grès fins quartzo-feldspathiques à ciment calcaro-pélitique) et d'épisodes conglomératiques (brèches et surtout poudingues à galets de granite dominants).

1. Étude des conglomérats. — Des mesures portant sur 300 galets de granite de tailles variées, provenant de quatre gisements différents, conduisent aux conclusions suivantes :

a. Les indices d'aplatissement sont généralement faibles. Sur l'histogramme de fréquence (*fig.* 1) on observera que la médiane d'aplatissement pour l'ensemble des lots se situe entre 1,5 et 1,75. Ces valeurs militent en faveur de dépôts continentaux, sans doute fluviatiles.

b. Les indices d'émoussés ont également une valeur assez faible et paraissent correspondre à un transport par rivière, sur quelques kilomètres seulement.

L'histogramme de fréquence de l'émoussé de premier ordre (*fig.* 2) montre que le pourcentage de valeurs supérieures ou égales à un émoussé de premier ordre de 500 est seulement de 0,5 %. Cette caractéristique indique elle aussi pour les galets une origine fluviatile; elle est, en tous cas, incompatible avec un façonnement marin. On sait, en effet (8) que, dans les dépôts de plages marines, un tel pourcentage est généralement égal ou supérieur à 10 %.

Par ailleurs, on note dans ces conglomérats d'In Abeless une prédominance marquée des galets de granite, aplite et leptynite (83 à 99 %),

contrastant avec la pauvreté extrême en galets de quartz (1,5 à 4 %). Il ne peut donc s'agir là de dépôts réalisés sous climat chaud et humide.

2. ÉTUDE DES GRÈS. — L'étude morphoscopique des grains de quartz a été effectuée sur deux échantillons de grès friable et sur un échantillon de calcaire gréseux (après attaque de la gangue calcaire par l'acide chlorhydrique). Les principaux résultats sont les suivants ([9]) :

— On constate une absence totale de quartz émoussés luisants. Tous les grains sont mats et picotés, quelle que soit leur taille (le picotis est en majeure partie d'origine chimique, pourtant une légère action du vent

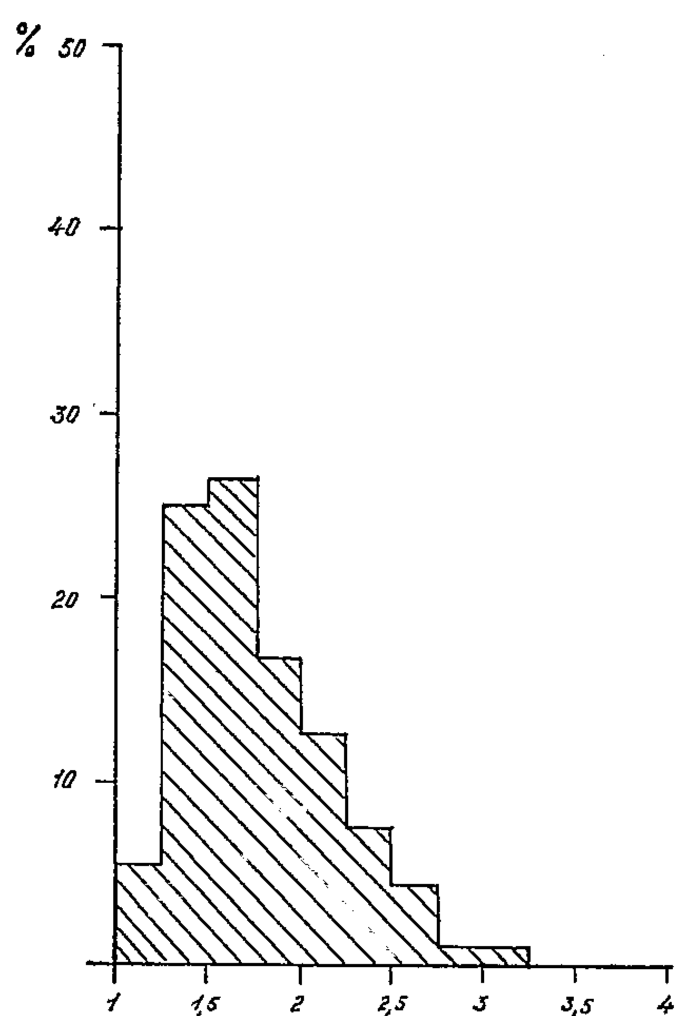


Fig. 1 — Aplatissement

N = 344

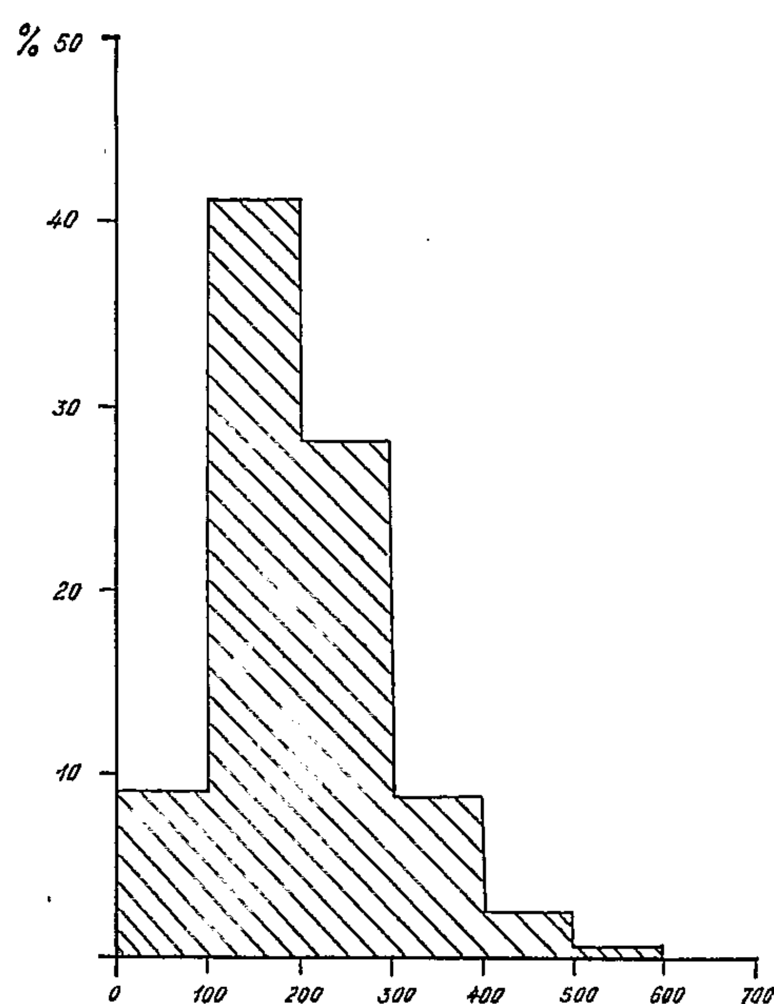


Fig. 2 — Émoussé de premier ordre

n'est pas exclue). La plupart d'entre eux sont des grains non usés; mais un émoussé très net existe pourtant pour de rares grains de 2 à 3 mm et de 1,4 mm. Le pourcentage de ces grains usés est beaucoup plus élevé pour les grains de 0,8 mm. Il y a tout lieu de penser, du fait de la répartition du maximum d'usure au voisinage d'une taille de 0,8 mm, que cette usure est due au vent. L'action éolienne est, en effet, maximale pour les grains de 0,7 à 1 mm [A. Cailleux et J. Tricart ([10])]. Dans le cas d'usure par l'eau, les grains de 2 à 3 mm devraient aussi comporter un pourcentage important d'émoussés, ce qui n'est pas le cas.

On peut donc admettre que les grès d'In Abeless procèdent de sables déposés dans des conditions où prédominait la désagrégation mécanique, avec une action du vent non négligeable; le climat étant alors aride ou semi-aride.

CONCLUSIONS. — Les indications fournies par les études portant, d'une part, sur les galets des conglomérats (émoussés, aplatissement, abondance

relative suivant la nature lithologique) et, d'autre part, sur les grains de quartz des grès (morphoscopie) sont en bonne concordance et permettent d'attribuer à la « série intermédiaire » d'In Abeless, une origine continentale. Le transport des galets a été faible (quelques kilomètres). Il s'agit de dépôts correspondant, au point de vue climatique, à une période sèche et chaude, semi-aride ou même aride.

Nous disposons ainsi de précisions nouvelles sur les conditions paléogéographiques et paléoclimatiques qui présidèrent au dépôt des « séries intermédiaires » du Hoggar occidental. Les recherches sur ce sujet sont toutefois trop incomplètes et sporadiques pour fournir des arguments utilisables dans les tentatives de corrélation et de datation.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) On trouvera un inventaire des témoins de séries intermédiaires en Ahaggar, avec historique et bibliographie, *in* M. Gravelle (7) et une mise au point sur la signification de ces séries au Sahara central *in* M. Lelubre [(4) et (5), p. 138].

(2) *Carte géologique du Sahara au* 1/500 000e : *feuilles AMGUID-ARAK et TI-M-MISAOU*, dressées par le Bureau de Recherches minières d'Algérie, puis le Bureau de Recherches géologiques et minières, Paris, 1961.

(3) *Colloques intern. C. N. R. S.*, no 76, Paris, 1958, p. 5 et 11.

(4) M. Lelubre, *Colloques intern. C. N. R. S.*, no 76, Paris, 1958, p. 173-178.

(5) M. Lelubre, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 3, 1961, p. 133-142.

(6) Une étude plus détaillée et plus complète sur ce sujet sera publiée prochainement dans la *Revue de Géographie physique et de Géologie dynamique*.

(7) M. Gravelle, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 3, 1961, p. 143-151.

(8) J. Tricart et R. Schaeffer, *Rev. Géomorphol. dynam.*, no 4, 1950, p. 151-179.

(9) Ces résultats et leur interprétation ont été contrôlés et confirmés par le Professeur A. Cailleux.

(10) A. Cailleux et J. Tricart, *Initiation à l'étude des galets et des sables*, Centre Docum. Univ., Paris, 1959.

(*Laboratoire de Géologie dynamique de la Sorbonne, Paris* et *Bureau de Recherches géologiques et minières, Alger.*)

MÉTALLOGÉNIE. — *Sur l'interprétation mécanique de la fracturation d'un champ filonien (Ingurtosu-Montevecchio, Sardaigne).* Note (*) de M. **François Lauzac**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Un essai d'interprétation mécanique de la fracturation du champ filonien d'Ingurtosu-Montevecchio conduit à admettre l'existence de deux phases de fracturation d'âge différent, provoquées par des champs de contraintes non uniformes liés à l'existence du batholite granitique d'Arbus. L'une de ces phases de fracturation étant nettement post-granitique, on se voit donc amené à attribuer un âge également post-granitique à la minéralisation plombozincifère qui s'y est mise en place.

Le champ filonien d'Ingurtosu-Montevecchio est situé en Sardaigne méridionale, dans la zone de contact entre des schistes azoïques d'âge mal déterminé (post-gothlandiens et anté-permiens) et le batholite granitique d'Arbus, intrusif dans ces schistes.

La disposition des filons par rapport au granite ne laisse planer aucun doute sur l'influence mécanique de celui-ci dans la formation du champ filonien :

1° Les filons San Giovanni, Ingurtosu, Santa Luisa, Cervo, Brassey, dessinent autour du granite des cassures grossièrement organisées en spirales, selon deux systèmes, s'éloignant lentement du granite l'un dans le sens trigonométrique, l'autre dans le sens rétrograde. Une telle disposition n'est pas sans rappeler de très près les fissures donnant naissance aux « cloches » autour des galeries de mine [(1), (2)], ce qui implique l'existence, au moment de la fracturation, d'un champ de contraintes non uniforme, centré sur un facteur d'hétérogénéité, en l'occurrence le granite.

2° Les filons Sant'Antonio, Robert, Cesare, Croiseur de Montevecchio,etc. sont en gros perpendiculaires au contact schistes-granite, quelle que soit la direction de ce contact.

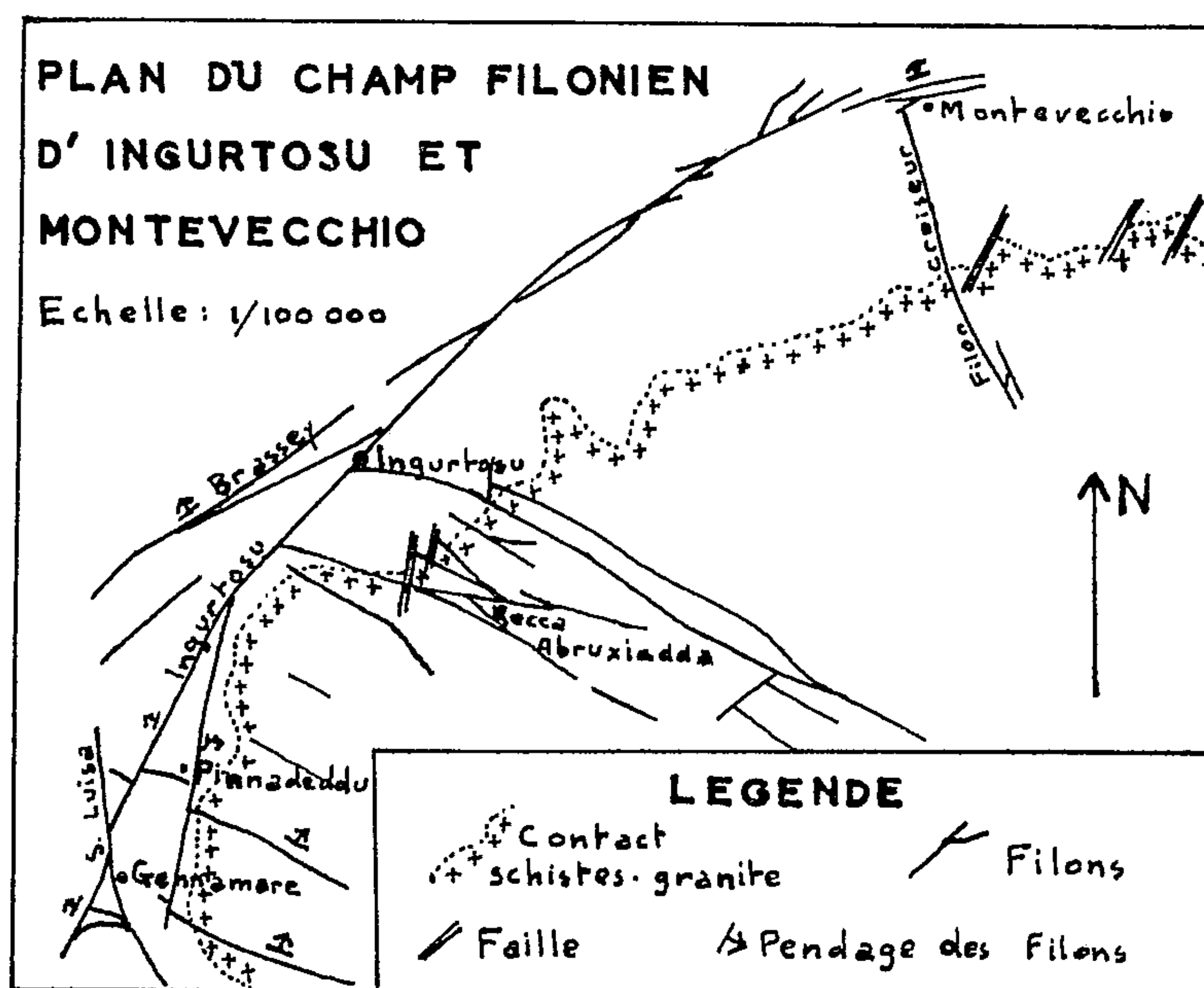
L'influence mécanique du granite dans le mécanisme de la fracturation de la zone apparaissant ainsi nettement, on voit que les contraintes appliquées aux schistes ne seront pas uniformes puisqu'elles varieront en direction suivant l'orientation du contact schistes-granite et en intensité suivant la distance au granite du point considéré. Nous admettrons toutefois que, pour une surface suffisamment petite, ces variations seront assez faibles pour être négligeables. Si l'on essaie alors d'interpréter suivant ces données le mécanisme de la fracturation du champ filonien, on s'aperçoit rapidement qu'il est impossible de rendre compte de tous les faits observés par l'existence d'une seule phase de fracturation, les orientations de tous les filons d'une zone suffisamment petite pour que les contraintes y aient été uniformes couvrant un éventail de directions très large, nettement supérieur à 90° (3). Toutes les observations s'ordonnent par contre très bien dans l'hypothèse de deux temps de fracturation.

Première phase. — Dans une première phase, coïncidant vraisemblablement avec la mise en place du granite, les schistes sont soumis à une pression exercée par ce dernier. Les contraintes principales sont alors :

N_1, la plus intense, perpendiculaire au contact schistes-granite;

N_2 et N_3, formant un trièdre trirectangle avec N_1.

Les filons radiaux peuvent être interprétés comme des fractures de tension dans un tel système de contraintes, et correspondent au plan N_1 N_2. L'interprétation définit sans ambiguïté la position de N_2. Pour rendre compte de l'inclinaison de ce type de filons, le plan N_1 N_2 devra avoir un pendage subvertical vers le Nord.



Un bel exemple de ce mode de fracturation semble être la région de Rocca Abruxiadda, à l'Est d'Ingurtosu. Un filon Est-Ouest y représenterait la fracture de tension, des veines N 60°W, l'une des deux directions conjuguées de cisaillement produisant des décrochements dans le contact schistes-granite. L'angle de cisaillement est de l'ordre de 30°, ce qui est dans les limites admissibles. Quant au sens des rejets produits, il s'accorde parfaitement avec l'hypothèse de départ.

A noter que la seconde direction conjuguée est absente et que d'une manière générale les fractures de cisaillement sont peu développées dans cette phase.

Deuxième phase. — A cette première phase de fracturation succède une phase de relaxation des contraintes, due peut-être à une contraction du granite ou a un mouvement de descente de celui-ci.

Les contraintes principales seraient alors ($N'_1 > N'_2 > N'_3$) :

N'_1 parallèle au contact schistes-granite;

N'_2 et N'_3 dans un plan perpendiculaire à N'_1.

Le plan $N'_1 N'_2$ ayant un pendage subvertical vers l'Ouest ou le Nord selon la zone considérée pour pouvoir rendre compte du pendage des filons.

Quelles que soient les causes de cette phase de détente, les contraintes de ce deuxième temps de fracturation vont provoquer l'apparition des fractures spirales signalées ci-dessus. Celles-ci représentent les fractures de cisaillement, et cette fois-ci les deux directions conjuguées sont représentées, puisque nous avons deux systèmes spirales, ainsi que nous l'avons déjà signalé. Le fait que ces fractures soient bien des fractures de cisaillement est vérifié par l'absence d'épontes nettes dans le filon Brassey, qui appartient à ce type de fractures. On y observe en revanche de nombreuses zones broyées. D'autres filons de cette catégorie produisent de nombreux décrochements parmi les filons radiaux (décrochement du Tintillonis par l'Ingurtosu, des filons radiaux de Pinnadeddu, du Sant'Antonio à Gennamare). Le sens des rejets est conforme à celui prévisible en pareil cas.

Les fractures de tensions, qui doivent être parallèles au contact sont ici peu marquées. On peut seulement leur attribuer l'existence de quelques apophyses visibles sur les filons principaux de Montevecchio. L'angle de cisaillement est encore ici de l'ordre de 25-30°.

Ces différents types de fractures pouvant tous être minéralisés (en particulier les fractures de la phase de relaxation) on est ainsi amené à considérer les minéralisations plombozincifères d'Ingurtosu-Montevecchio comme ayant, au moins en partie, un âge nettement post-granitique.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) J. GOGUEL, *Annales des Ponts et Chaussées*, n° 2, 1947, p. 157-183.

(2) J. GOGUEL, *La géologie appliquée aux travaux de l'ingénieur*, Masson, Paris, 1959.

(3) H. PELISSONNIER, *Annales des Mines*, 145, n° 12, 1956, p. 25-41; H. E. MC KINSTRY, *Mining Geology*, Prentice-Hall Inc., New York, 1948.

(*Laboratoire de Géologie appliquée de l'École des Mines de Paris.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Quelques observations préliminaires sur la répartition des sédiments sous-marins en baie de Saint-Brieuc (Cotes-du-Nord).* Note (*) de M. **Francis Ruellan** et M[lle] **Yvonne Beigbeder**, présentée par M. André Gougenheim.

En octobre 1961 et juin 1962, deux campagnes de dragage ont été effectuées en baie de Saint-Brieuc par le bâtiment de recherche côtière *Kornog* (1). La région ainsi étudiée, de forme triangulaire, est située entre 48°344 et 48°47′ de latitude Nord et 2°19′ et 2°57′ de longitude Ouest. Elle ne comprend pas l'estran et les approches des rochers ont été laissées momentanément de côté, les dragages devant être effectués avec le *Cormoran*, bateau du C. N. R. S. de moindre calaison, affecté au Laboratoire de Géomorphologie littorale et pré-ittorale de Dinard. Les îlots rocheux sont en effet nombreux; à l'Ouest, ceux de Saint-Quay; au centre, le plateau des Jaunes, Rohein et les Comtesses, et, plus au Nord, le Petit et le Grand Léjon; à l'Est, le Grand Pourier, le Rohinet, le plateau des Justières et d'autres encore, entre Erquy et Fréhel. De plus, nous avons été gênés dans l'étude du fond de la baie par un périmètre interdit (48°34′30″ à 36′30″ et 2°37′30″ à 2°45′) en raison de la présence de mines.

Les analyses des échantillons de sédiments recueillis jusqu'aujourd'hui sont en cours, mais certaines caractéristiques générales apparaissent dès à présent montrant un changement de faciès granulométrique du Sud au Nord.

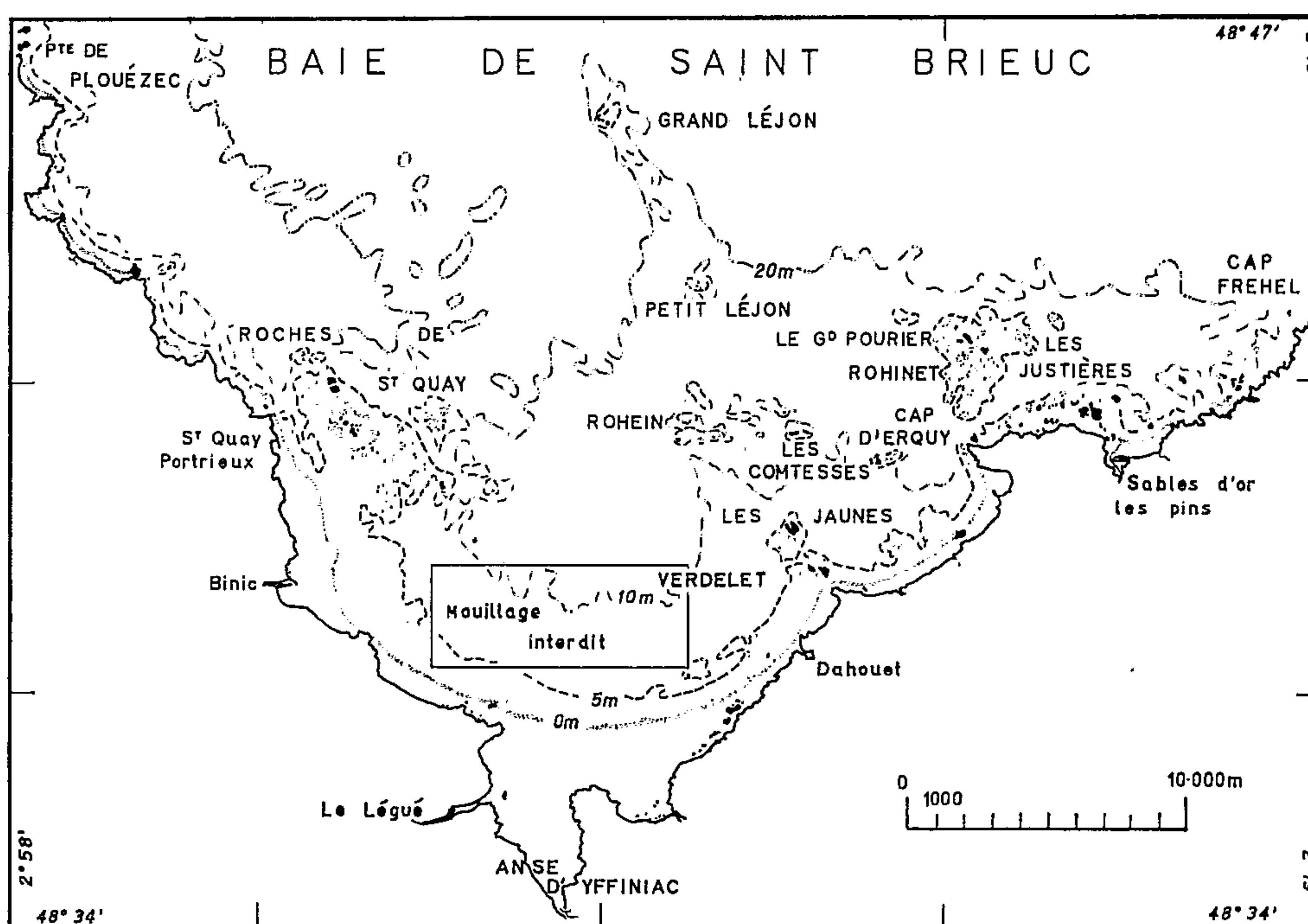
Au Nord de l'anse d'Yffiniac, le fond de la baie est remblayé par des sédiments fins, de la phase des sablons, allant d'un sable très homogène, tassé et dur, formant « ciment », à des sables plus vaseux et surtout beaucoup plus riches en matières organiques. La drague Rallier du Baty, à bord rond, ne mordait pas suffisamment pour récolter des échantillons importants et nous avons employé, quand le temps le permettait, les cônes Berthois.

Ce type de sable semble longer la côte. Il dessine une frange étroite tout autour du plateau des Jaunes et du Verdelet pour atteindre le cap d'Erquy. Des sables fins et organogènes existent plus à l'Est, entre Erquy et Fréhel, ainsi qu'à l'Ouest, jusqu'à la pointe Berjule. En général grisâtres, ces sédiments comportent environ 50 % de calcaires, 70 % des particules ayant un diamètre compris entre 1 et 0,04 mm, 90 % souvent, lorsqu'il s'agit de l'échantillon passé aux acides.

Une lentille plus nettement vaseuse se place directement au Nord de la zone d'interdiction. Elle est associée à un abondant maërl vivant,

celui-ci formant presque seul, avec quelques rares coquilles, la fraction grossière : 50 % environ de l'échantillon supérieur à 2 mm et même parfois à 20 mm. Les fonds ont alors une profondeur de — 10 à — 12 m au-dessous du niveau des plus basses mers.

Mais, très rapidement, les sédiments deviennent beaucoup plus sableux, plus jaunes, la matière organique tend à disparaître alors que les coquilles brisées et entières deviennent de plus en plus nombreuses (surtout des Lamellibranches). A partir de la latitude du Petit Léjon, pour la partie centrale, des graviers tout d'abord minuscules et à peine émoussés font leur apparition. Puis, au fur et à mesure qu'on avance vers le large, la grossièreté et l'hétérogénéité des sédiments, dans le sens granulométrique



du terme, augmentent, la fraction sableuse diminue et les graviers, plus abondants, et plus gros, sont aussi plus roulés. Les fonds ne dépassent pas une profondeur de 30 m au-dessous des plus basses mers.

Il est évident que des variations modifient localement ce classement général, que les rochers et les basses provoquent des perturbations; dans les chenaux d'Erquy et de Pontrieux par exemple, un brassage plus intense donne une plus grande hétérogénéité alors que les zones d'abri amènent le dépôt de sédiments plus fins.

Au Sud-Est des basses méridionales du Grand Léjon, des petites dunes hydrauliques, d'environ 400 m de longueur d'onde et de 4 à 5 m de hauteur relative, sont consituées essentiellement de graviers, de coquilles entières et de coquilles brisées.

Une exception plus remarquable est formée par la zone située au Nord et au Nord-Ouest du cap Fréhel. Celle-ci est envahie de cailloux, surtout gréseux, très encroûtés (Bryozoaires, Spongiaires, Ascidies, Annélides) avec très peu de sable et de maërl vivant. Cette bande étroite (3 milles environ à l'Ouest du cap Fréhel) s'oppose par sa nature à tout le reste de la baie, bien que quelques cailloux aient été récoltés entre la pointe Berjule et celle de Plouèzec, mais très rares et associés à du sable et des graviers beaucoup plus abondants, ainsi qu'à du maërl et des coquilles entières. Des cailloux avaient été également signalés par des pêcheurs dans le chenal d'Erquy, mais la drague n'en a pas remonté.

Plusieurs zones corallifères dues au maërl (représenté surtout par le *Lithothamnium calcareum*) s'associent à des fonds variés : au Sud de la baie, le maërl se trouve dans des sédiments très fins; dans les chenaux d'Erquy et de Portrieux, les sables fins ne sont pas absents alors qu'au Nord-Ouest de Fréhel il s'agit surtout de coquilles et de cailloux; dans le Nord-Ouest de la baie, au large de la pointe de Plouèzec, nous atteignons l'extrémité Sud du « Grand Banc » de Paimpol, avec coquilles et graviers.

L'ampleur du remblaiement apparaît donc comme l'un des caractères essentiels de cette baie, remblaiement peu grossier dans son ensemble, et surtout extrêmement coquillier; aussi la richesse des fonds attire-t-elle les pêcheurs cancalais et malouins qui viennent chaluter la raie, la roussette, le grondin, la sole, et ont repris l'an dernier le dragage des coquilles Saint-Jacques, alors que ceux d'Erquy recherchent surtout les praires et les oursins.

Comme l'a déjà montré Boillot [2], les sédiments deviennent de plus en plus organogènes et s'appauvrissent en silice au fur et à mesure qu'on s'éloigne du littoral en même temps que leur calibre et leur hétérogénéité augmentent. L'étude pétrographique des graviers devrait permettre de localiser l'influence et le cheminement des produits terrigènes, mais il semble en tous cas que les courants de marée produisent un certain triage dans une assez grande partie de la baie. Cependant on voit tout l'intérêt que présenteraient des carottages permettant de s'assurer des limites des zonations dans les couches sous-jacentes.

La profondeur de la baie de Saint-Brieuc diminue au Sud avec une régularité qui contraste avec le relief souvent tourmenté du littoral. Les rias du fond de la baie n'ont pas de cours sous-marin. Tout au plus, note-t-on une sorte de poche formée à l'Ouest par la courbe bathymétrique de 10 m, au tracé irrégulier, et une dépression orientée Nord-Ouest—Sud-Est, à l'Ouest de l'alignement des Léjon.

Nous ne connaissons pas la limite de l'extension de la zone caillouteuse vers le Nord. Son apparition paraît avoir des liens avec celle des roches gréseuses; d'autre part son interruption vers l'Ouest, alors que Mlle Dagorne a retrouvé des galets arkosiques appartenant au système de Fréhel au

large de Saint-Malo, n'est probablement pas seulement en rapport avec les mouvements de la mer, mais aussi avec la structure du fond du golfe normand-breton et la sédimentation continentale qui la surmonte sur une faible épaisseur (2) entre les Minquiers et Fréhel.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) Navire de recherches du C. N. R. S. dont l'exploitation est dirigée par M. André Guilcher, Professeur à la Sorbonne.

(2) G. Boillot, *Cahiers de Biologie Marine* (Roscoff), 1, 1960, p. 3-23; G. Boillot, *Ibid.*, 2, 1961, p. 187-208.

(*Laboratoire de Géomorphologie de l'École Pratique des Hautes Études, Section de géomorphologie littorale et pré-littorle 15, boulevard de la Mer, Dinard.*)

PALYNOLOGIE. — *Premiers résultats d'analyses polliniques à Puentes de Garcia Rodriguez (province de Galice, Espagne) et conclusions géomorphologiques qui en découlent.* Note (*) de MM. **Jacques Médus** et **Henri Nonn**, transmise par M. Louis Emberger.

Une étude palynologique en cours sur des séries de lignites de Galice (Espagne), révèle une flore d'âge vraisemblablement de la fin du Miocène. Cette datation, étayée par les travaux en cours, ainsi que la possibilité de reconstituer la végétation, doit permettre de retracer l'histoire géomorphologique de cette région.

La Galice occidentale se présente comme un ensemble de plateaux dérivant d'une pénéplaine, de plus en plus compartimentée, vers le littoral, par la tectonique et par l'érosion régressive à partir de ses *rias*. Jusqu'à ce jour, peu d'études de détail fournissent les éléments de chronologie permettant de reconstituer l'évolution géomorphologique de cette région; ce travail est d'ailleurs rendu difficile par la rareté des sédiments ayant une valeur stratigraphique sûre.

Les analyses polliniques portant sur plusieurs gisements de lignites, que nous avons reconnus ou visités, visent à combler partiellement cette déficience. Ces gisements sont situés, soit dans des alvéoles tectoniques (comme à Puentes de Garcia Rodriguez), soit dans des « Graben » ou dans des vallées d'angle de faille (Cantallarana, San Andrés de Meirama, Laracha, Budiño); d'autre part, certaines couches ont subi, postérieurement à leur dépôt, des déformations; la connaissance de l'âge de ces dépôts, ainsi que de leur flore, est donc très utile.

Le gisement de Puentes de Garcia Rodriguez offre le plus grand intérêt : outre que les lits de lignites et d'argile intercalée y reposent sur des sédiments dont la datation pourra être établie d'ici peu (âge aquitanien probable), l'épaisseur considérable — plus de 100 m et jusqu'à 150 m par endroits — des séries riches en pollens permet de préciser les aspects de la végétation qui a vécu pendant la période correspondant à leur dépôt. Les diagrammes polliniques établis pour les autres gisements se placeront sans doute à l'un ou l'autre niveau du profil obtenu à Puentes de Garcia Rodriguez.

Dans ce gisement, une première série d'analyses, effectuée, avec une maille moyenne de 2,5 m, sur l'ensemble de nos prélèvements, qui intéressent les 70 m supérieurs, nous a donné les résultats suivants :

Les spores de cryptogames vasculaires sont toujours présentes, mais en quantités infimes : *Osmunda* (cf. *O. claytoniana*), *Adiantum* (type *A. hispidulum* Swartz.), *Lycopodium*, *Lygodium*.

Les pollens biailés de gymnospermes, d'abord peu importants (moins de 5 %), augmentent nettement à partir de 4 m au-dessus de notre niveau de base et sur une hauteur de 8-10 m, puis se maintiennent, avec quelques

fluctuations, à une fréquence élevée (30-50 %). Les pollens de *Pinus*, dont 20 % seulement environ sont du type *haploxylon*, constituent la masse de ces biailés. Les pollens de Podocarpacées, jamais fréquents, deviennent rarissimes dans le tiers supérieur. De très rares *Keteleeria* et *Cedrus* y apparaissent de façon erratique.

De nombreux pollens inaperturés, souvent mal conservés, correspondent, les uns, à des Cupressacées, les autres, à des Taxodiacées (dont on ne peut préciser le genre, sauf dans le cas de rares grains de *Sequoïa* en bon état) et peut-être à certaines Taxacées (*Torreya*). Tous ces pollens ont leur optimum au milieu de notre série.

Parmi les monocolpés, certains, rares, mais constants, sont à rapprocher des Cycadacées, tandis que d'autres, caractéristiques de nos niveaux inférieurs, sont incontestablement des pollens de palmiers (types *Sabal* et *Gronophyllum*).

Parmi les dicotylédones arborescentes, on peut distinguer quatre groupes, rassemblant chacun des *taxa* dont les pollens présentent des variations de fréquence parallèles :

1° un groupe, composé d'*Engelhardtia*, de *Quercus* et de quelques types secondaires, subit une longue éclipse au milieu du profil;

2° le groupe des Sapotacées et des Capparidacées, etc., qui, contrairement au précédent, s'épanouit de la base vers les niveaux moyens, puis se raréfie;

3° le groupe formé surtout par *Symplocos* et *Rhus*, qui décroît irréversiblement de la base jusqu'au sommet (comme les Podocarpacées et les Palmiers);

4° le groupe *Corylus*-Myricacées, auquel s'adjoint, tardivement, *Betula*, qui, inversement, joue un rôle toujours croissant vers les niveaux supérieurs.

Ces variations se dessinent sur un fond floristique (*Aesculus*, *Castanea*, *Liquidambar*, Ulmacées, Moracées, Cyrillacées, etc.), lui-même mouvant, dont l'histoire détaillée reste à préciser.

Les recherches en cours complèteront ces données.

Actuellement, deux interprétations sont possibles :

1° il s'agit d'une flore tortonienne fortement influencée par une position géographique qui la singularise, au regard de ses contemporaines d'Europe continentale, par la rareté, voire l'absence, de certains éléments (*Pinus t. haploxylon*, *Fagus*, *Nyssa*, *Carya*, *Pterocarya*) et la présence des Capparidacées, ou la plus grande abondance des Sapotacées;

2° il s'agit d'une flore tortono-pontienne, dans laquelle les influences continentales amorties ont provoqué une brusque, mais fugace, pullulation des éléments indigènes les plus particuliers et non l'appauvrissement floristique, assez généralement constaté en Europe à cette époque.

Par ailleurs, la déformation sensible des couches en synclinorium conduit à admettre que leur socle de schistes cristallins a été affecté par des mouve-

ments pontiens ou post-pontiens. En outre, les couches fossilifères ondulées ont été tronquées subhorizontalement sur toute l'étendue du bassin, tandis que s'effectuait un dépôt de cailloutis grossier, qui a été soumis postérieurement à des phénomènes périglaciaires. Il faut donc penser qu'après le Pontien (fin du Tertiaire ou première moitié du Quaternaire) eut lieu un épisode de façonnement du relief, avec prédominance d'érosion latérale et écoulement torrentiel, succédant brutalement à l'altération chimique qui avait dominé sous le couvert végétal de la période de dépôt des lignites analysés.

(*) Séance du 4 février 1963.

(Institut de Botanique, Montpellier et Institut de Géographie appliquée, Strasbourg.)

GÉOPHYSIQUE. — *Réduction des mesures concernant les observations de l'effet Faraday relatif aux émissions radioélectriques des satellites.* Note (*) de MM. **Émile Argence** et **Karl Rawer**, présentée par M. Jean Coulomb.

1. Dans une Note précédente ([1]) où se trouve résumé l'essentiel d'une méthode de calcul de l'effet Faraday ionosphérique, nous avons utilisé pour le calcul de la rotation du plan de polarisation de l'onde, un développement suivant la densité électronique relative $X = (\omega_N/\omega)^2$ et la gyropulsation relative $Y = \omega_H/\omega$ (ω désignant la pulsation de l'onde, ω_N la pulsation de plasma et ω_H la gyropulsation.)

D'après les relations habituelles valables pour l'approximation longitudinale des indices de réfraction ordinaire et extraordinaire, la rotation Ω est proportionnelle à l'intégrale $\int XY \cos\Theta\, ds$, où ds désigne l'élément de parcours de la trajectoire électromagnétique et Θ l'angle formé par la normale au plan d'onde et la direction du champ magnétique terrestre.

Dans le cas des émissions radioélectriques considérées nous avons toujours $Y \ll 1$ de sorte que $ds_0 \simeq ds_e = ds$, les indices o et e se rapportant à l'onde ordinaire et à l'onde extraordinaire respectivement. D'autre part la condition $X \lesssim 1/2$ constamment respectée nous a conduits à utiliser le développement

$$(1)\qquad \frac{2c}{\omega}\Omega = \int XY\cos\Theta\, F_1\, ds + \frac{1}{2}\int X^2 Y\cos\Theta\, F_2\, ds + \frac{3}{8}\int X^3 Y\cos\Theta\, F_3\, ds.$$

Les expressions $F_1[Y, \Theta, (X)]$, $F_2[Y, \Theta, (X)]$, $F_3[Y, \Theta, (X)]$ qui sont du second degré en Y ont été données dans le travail cité ([1]). On tient compte de la variation des éléments géomagnétiques le long de la trajectoire électromagnétique.

2. L'angle d'incidence φ_B du rayon au lieu d'observation est solution de l'équation transcendante

$$(2)\qquad \theta_S + \arcsin\frac{r_B \sin\varphi_B}{\mu_S r_S} = \varphi_B + \int_{r_S}^{r_B} \frac{d\mu}{\mu}\,\mathrm{tg}\,\varphi,$$

où r, θ et φ désignent respectivement le rayon vecteur, l'angle polaire et l'angle d'incidence en un point courant de la trajectoire, les indices S et B se rapportant à la position du satellite et au lieu d'observation. $\mu(r)$ est déterminé à partir du modèle adopté pour la variation de l'ionisation, c'est en général une fonction continue par morceaux; φ est déduit de la loi de réfraction de Bouguer.

L'action de la biréfringence du milieu sur la trajectoire étant négligeable pour les observations considérées, les valeurs de l'indice μ sont données par la formule de Sellmeier. Enfin il convient de noter que la réfraction

joue un rôle important pour les fréquences relativement basses et qu'elle est d'autant plus forte que l'angle d'incidence initial est plus grand.

3. En vue d'appliquer les relations précédentes aux résultats des mesures, nous devons tenir compte du fait que le seul élément d'information précis dont nous pouvons disposer est donné par la détermination des minimums figurant sur les enregistrements des *fading* Faraday. D'autre part les valeurs absolues des rotations Ω_1, Ω_2, ..., Ω_n pour les positions S_1, S_2, ..., S_n du satellite ne peuvent être déterminées directement, mais nous pouvons obtenir à partir des observations les différences $\Omega_2 - \Omega_1$, $\Omega_3 - \Omega_2$, ..., $\Omega_n - \Omega_{n-1}$, qui sont des multiples de π, et les instants correspondants t_1, t_2, ..., t_n.

Les positions $S(t_i)$ du satellite doivent être déterminées avec une grande précision. A cet effet nous avons utilisé les éphémérides calculées par le *space track* et effectué les réductions de temps nécessaires.

4. En ce qui concerne la connaissance de l'état instantané de la région de l'ionosphère comprise entre la limite inférieure et le maximum d'ionisation nous disposons des observations continues données par les sondages ionosphériques. Ces observations nous permettent de construire, à partir de relations empiriques (2), un modèle des régions considérées (E, F_1, F_2 et *vallée* d'ionisation comprise entre les couches E et F_1). Chacune de ces régions est de type parabolique. Les paramètres de ce modèle sont calculés en fonction des coordonnées géographiques, pour l'instant de passage du satellite, à partir des cartes d'ionisation de f_0F_2, des cartes M (3 000) F_2 et de lois empiriques du type $\cos^n \chi$ où χ désigne la distance zénithale solaire; ainsi pour la fréquence critique f_0E nous avons $n = 0,3$ (3).

5. Les observations obtenues à partir des émissions nous permettent de déterminer la distribution de la densité électronique de l'ionosphère supérieure si l'on admet pour modèle d'ionisation la loi

$$(3)\qquad X \sim \begin{cases} \cos^2\left(\dfrac{0,773\,Z}{2q}\right) & \text{pour } \dfrac{Z}{q} < 1,5, \\ 1,482 \exp\left(-\dfrac{Z}{2q}\right) & \text{pour } \dfrac{Z}{q} \geqq 1,5; \end{cases}$$

où Z désigne l'altitude au-dessus du maximum d'ionisation. Un tel modèle se rapproche de ceux utilisés par Chapman et Alpert (4).

Pour procéder à la détermination du paramètre d'épaisseur q nous étudions les variations de $\Omega(q)$ à partir des sondages ionosphériques, q étant considéré au départ comme un paramètre arbitraire variable le long de l'orbite du satellite. On obtient ainsi un réseau de courbes $\Omega_i(q)$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$.

Pour lever l'indétermination initiale nous choisissons parmi l'ensemble des valeurs obtenues les rapports γ_i correspondant à deux positions successives S_i et S_{i+1} du satellite, telles que

$$(4)\qquad \gamma_i \simeq \gamma_{i+1},$$

où l'on a posé

$$\gamma_i = \frac{\left(\int X(q_i)\, dZ\right)_{T,i}}{\left(\int X\, dZ\right)_{I,i}},$$

T se rapporte à l'ionosphère totale, I à la région de l'ionosphère située au-dessous du maximum d'ionisation. Cette relation est valable dans le cas d'une ionosphère calme (profil stationnaire). On en déduit alors les valeurs du paramètre q pour les différentes positions observées du satellite.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) E. ARGENCE, E. HARNISCHMACHER, H. A. HESS et K. RAWER, *Ann. Géophys.*, 16, 1960, p. 272.

(2) A. PAUL, Communication privée.

(3) R. EYFRIG, Communication privée.

(4) L. V. KURNOSOVA et IA. ALPERT, Priroda 85, 1958, p. 6.

(*Institut Franco-Allemand de Recherches de Saint-Louis, Haut-Rhin* et *Institut Ionosphérique de Breisach, Allemagne.*)

MYCOLOGIE. — *Sur l'ascocarpe, les asques et la position systématique des Lichens du genre* Opegrapha *Ach.* Note (*) de Mme **Marie-Agnès Letrouit-Galinou** et M. **Daniel Ambroise**, présentée par M. Roger Heim.

Les *Opegrapha* et les *Graphis* sont des Lichens épiphytes et crustacés, pourvus d'ascocarpes allongés, qu'on qualifie de lirelles. Les uns et les autres ont des spores phragmiées, et leurs ascocarpes enveloppés d'un excipulum noir et coriace, qui, à maturité, s'ouvre par une fente longitudinale étroite. Mais il existe entre ces deux genres des différences importantes, car les *Graphis* ont des paraphyses vraies (H. Zogg, 1944) ([7]), des asques du type archæascé et des spores à cellules lenticulaires, tandis que chez les *Opegrapha* les asques sont du type bituniqué-nassascé (F. Magne, 1946) ([4]), les ascocarpes dépourvus de paraphyses véritables et les cellules des spores cylindriques. C'est pourquoi W. Watson (1922) ([6]), puis R. Santesson (1952) ([5]), et enfin M. Chadefaud (1960) ([1]), pensent que ces genres sont fondamentalement différents, et qu'il y a lieu de distinguer une famille des Opégraphacées tout à fait distincte de celle des Graphidacées.

D'autre part, certains Champignons Ascomycètes non lichénisants ont aussi des ascocarpes allongés, déhiscents par une fente, donc comparables à des lirelles. Ce sont :

a. les Hystériacées, rangées parmi les Pyrénomycètes ascoloculaires. Toutes bituniquées et dépourvues de paraphyses vraies, il nous paraît cependant qu'elles ne forment pas un groupe homogène, et qu'on doit distinguer celles du type *Glonium*, pourvues de pseudo-paraphyses typiques, à développement descendant (E. S. Luttrell, 1953) ([3]) et celles du type *Hysterium*, ayant, au lieu de paraphyses, des filaments paraphysoïdes anastomosés, fixés à la paroi de l'ascocarpe à la fois à la base et au sommet;

b. les Hypodermatacées des genres *Clithris* (= *Colpoma*), *Lophodermium* et *Hypoderma*, qui sont des Discomycètes discostromiens, pourvus de paraphyses vraies, ascendantes, et d'asques du type unituniqué.

Pour les auteurs qui admettent la validité de la famille des Opégraphacées, celles-ci devraient être rapprochées des Hystériacées, donc des Pyrénomycètes ascoloculaires, tandis que les Graphidacées seraient des Discomycètes, d'ailleurs sans proche parenté avec les Hypodermales.

L'étude de l'*Opegrapha viridis* Pers. ex Ach., comparée à celle des *Graphis* et de ces Champignons, nous a conduits à des résultats assez différents, que voici :

A. En ce qui concerne les *asques*, on a sans doute exagéré les différences entre *Opegrapha* et *Graphis*. D'après les observations (en partie inédites) ([1])

de M[lle] Galinou, de M. Chadefaud et de M[lle] Favre, les *Graphis* sont des Archæascés (asques pourvus à la fois d'un anneau et d'une nasse apicale) tendant vers le type des Discomycètes Léotiens (anneau imparfait, converti en un bouchon apical). L'*Opegrapha viridis* est, au contraire, du type nassascé et bituniqué. Mais ce qu'on sait des Lécanorales (M. Chadefaud, 1960) ([1]) montre que ce type a pu dériver du type archæascé par suppression de l'anneau. C'est ce que montrent, entre autres, les Lécanorales non lichénisantes du genre *Patellaria*. On peut donc concevoir un ancêtre archæascé, commun aux *Graphis* (qui auraient évolué vers le type léotien) et aux *Opegrapha* (qui seraient devenus des bituniqués-nassascés).

B. En ce qui concerne les *ascocarpes*, l'étude de leur développement ne confirme pas que ceux de l'*Opegrapha viridis* soient des périthèces, comparables à ceux des Pyrénomycètes. Ils ont, au contraire, nettement les caractères d'apothécies, comparables à celles des Lécanorales (*cf.* M.-A. Letrouit-Galinou, 1962) ([2]), mais simplifiées.

En effet, leur première ébauche, comme celle des Lécanorales typiques, consiste en un plexus d'hyphes, le plexus primordial, dont la partie externe se transforme en une paroi stromatique, et dont la partie interne devient un réseau, contenant un complexe ascogonial. Si la suite du développement était typique, ce réseau se comporterait comme il le fait, selon S. G. Jones (1925) (8), chez le *Rhytisma acerinum* : il se romprait et sa partie basale, plus dense, deviendrait un réseau paraphysogène, générateur de paraphyses vraies, ascendantes. C'est entre celles-ci que l'appareil sporophytique, dérivé du complexe ascogonial, produirait les asques. Au lieu de cela, au cours de la croissance du jeune ascocarpe, la partie supérieure du réseau s'étire verticalement, sans rupture. Elle se transforme ainsi en un système de filaments paraphysoïdes verticaux, anastomosés entre eux sur toute leur longueur, et attachés à la paroi en leurs deux extrémités. Il ne se forme donc pas de paraphyses, ni de pseudo-paraphyses : ce sont les filaments paraphysoïdes qui en tiennent lieu. L'appareil sporophytique se développe entre leurs bases et les asques s'allongent entre eux.

D'abord petite et presque ronde, l'ébauche de l'ascocarpe s'allonge au cours de son développement et c'est ce qui en fait une lirelle. La partie tectale de la paroi stromatique se forme la première; ensuite, cette paroi s'étend sur les flancs de l'ascocarpe, puis sous sa face inférieure. A elle seule, elle forme tout l'excipulum : de même qu'il n'y a pas de paraphyses, il n'y a ni parathécium, ni amphithécium. Finalement, la déhiscence résulte d'un amincissement du tectum, conduisant à sa rupture selon l'axe longitudinal de la lirelle.

Un tel développement et une telle structure rappellent les Hystériales du genre *Hysterium*, telles que les décrit H. Zogg (1944) ([7]), mais non celles du genre *Glonium* (*voir* plus haut). D'autre part, ils peuvent dériver de ceux des Lécanorales typiques par une évolution néoténique, qui aurait supprimé les dernières phases du développement (rupture du réseau,

formation de paraphyses, d'un parathécium et d'un amphithécium) et les aurait remplacées par une simple transformation du réseau en un système de paraphysoïdes.

En conclusion, il nous semble donc que les Opégraphacées ne doivent pas être áussi éloignées des Graphidacées qu'on l'avait cru, qu'il faut les maintenir, comme celles-ci, parmi les Discolichens, et que les Hystériales du genre *Hysterium* (Hystériales vraies) doivent être, elles aussi, des Discomycètes. Celles du genre *Glonium* sont, au contraire, des Pyrénomycètes dothidéens : des Pléosporales ou des Dothiorales hystérioïdes.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) M. CHADEFAUD, *Végétaux non vasculaires*, Masson, Paris, 1960.
(2) Mme M.-A. LETROUIT-GALINOU, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3456.
(3) E. S. LUTTRELL, *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 626-633.
(4) F. MAGNE, *Rev. Bryol. Lich.*, 15, 1946, p. 203-209.
(5) R. SANTESSON, *Symb. Bot. Upsala*, 12, 1952, p. 1-590.
(6) W. WATSON, *New Phytol*, 28, 1929, p. 1-68.
(7) H. ZOGG, *Ber. Schweiz. Bot. Ges.*, 54, 1944, p. 591-603.
(8) S. G. JONES, *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 626-633.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la nature du tubercule de* Cyclamen persicum *Mill.* Note (*) de M. **Marcel Aymard**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'acide gibbérellique appliqué sur de jeunes plantules de *Cyclamen persicum* perturbe la formation du tubercule en entraînant le développement d'une tige épicotylée. Cette modification morphologique montre que l'épicotyle et l'hypocotyle participent l'un comme l'autre à l'édification du tubercule.

Quelle est la valeur morphologique du tubercule de *Cyclamen persicum*? S'agit-il d'un hypotocyle, d'un épicotyle, ou de la combinaison des deux? Pour Gressner ([5]), qui a étudié la germination de cette plante, il s'agirait d'une simple formation hypocotylée. Cependant, à la face supérieure d'un tubercule âgé on observe toujours plusieurs points végétatifs produisant des feuilles et des fleurs. Pour Hildebrand ([7]) ces rejets naissent sur l'hypocotyle. Decrock ([4]) dans un travail d'ensemble sur les Primulacées, ne donne pas de précisions mais signale que ce tubercule se prolonge parfois en une courte « tige cylindrique rhizomateuse portant des feuilles et des fleurs ». La structure de cette tige rappellerait celle de la tige de *Primula sinensis*. Hageman ([6]) réfute les conclusions de Hildebrand. Pour lui les rejets apparaissant à la face supérieure du tubercule ne seraient pas issus de l'hypocotyle mais d'un épicotyle très condensé. Les entrenœuds inférieurs et moyens se seraient étalés en forme de disque, constituant la face supérieure du tubercule. C'est ce disque qui porterait les feuilles et les pousses latérales.

Les résultats obtenus par l'action de l'acide gibbérellique aussi bien sur des mutants nains de *Pisum* [([1]), ([3])] que sur des plantes bisannuelles en rosette [([2]), ([8])] nous ont amené à utiliser cette substance pour tenter de stimuler l'allongement de la tige du *Cyclamen*. Comme le signalait Decrock ([4]) on peut observer sur un tubercule normal et âgé de petites protubérances à croissance très lente. Elles correspondent à des tiges et restent toujours très réduites.

Nous avons traité de jeunes plantules de *Cyclamen persicum* par des pulvérisations hebdomadaires d'une solution à 10^{-3} d'acide gibbérellique.

Les pétioles cotylédonaires des plantules se sont fortement développés pour atteindre rapidement une longueur importante qui pouvait être le double de celle des pétioles normaux. Sous l'action de la gibbérelline les tubercules ont donné des anomalies plus ou moins accentuées suivant que le produit a agi plus ou moins tôt. Quelques tubercules, au lieu de rester sphériques ou légèrement ovoïdes, sont devenus piriformes par suite de l'allongement de leur partie supérieure. Cette déformation s'amplifie au fur et à mesure de la croissance des plantules. Une excroissance se forme progressivement au-dessus du tubercule et porte les feuilles (*fig.* 1). L'action

de la gibbérelline conduit donc, dès le stade plantule, à la formation d'une ébauche de tige épicotylée. Le deuxième organe foliaire qui serait, suivant Hageman, la première vraie feuille, se trouve inséré au-dessus de celui qui apparaît le premier et qui correspondrait lui, au cotylédon unique. Dans une plantule non gibbérellinée, cotylédon et première feuille semblent insérés dans un même plan. L'ébauche épicotylée ainsi apparue va s'allonger. Elle porte des feuilles régulièrement disposées (*fig.* 2).

Dans quelques tubercules nous avons assisté à la tubérisation de cette tige (*fig.* 3). La partie située au-dessus des deux premiers organes foliaires s'épaissit tout en continuant à donner des feuilles à pétiole grêle, comme le sont tous ceux qui, en se développant, sont soumis à l'influence de la gibbérelline.

Quand nous avons cessé l'application de gibbérelline, nous avons assisté, comme le montre la figure 3, à une coalescence des entre-nœuds et à l'apparition de feuilles normales. Il semble donc que cette tubérisation ne soit pas due à un manque de gibbérelline. Une coupe transversale dans cette région tubérisée montre des faisceaux semblables à ceux d'un tubercule normal encore jeune. Dans un épicotyle non tubérisé l'aspect est tout autre : les tissus conducteurs se groupent suivant un anneau libéro-ligneux continu plus ou moins déformé par les traces foliaires arquées qui ne se sont pas encore entièrement incorporées.

D'autres tubercules n'ont pas pris l'aspect piriforme que nous venons de décrire mais ont grossi à peu près normalement et se sont élargis en sphère applatie. Ceci est peut-être dû à un retard dans l'action de la gibbérelline. Dans ce cas, l'anomalie réside dans l'apparition d'une tige feuillée (*fig.* 4). Les feuilles ne naissent pas à la partie supérieure du tubercule mais seulement sur cette tige qui peut atteindre, après six mois de culture, jusqu'à 5 cm de longueur. Seuls le cotylédon et la première feuille sont insérés directement sur le tubercule. A leur aisselle, des bourgeons axillaires, visibles sur la figure 4, se développent (*fig.* 5) et atteignent une taille presque égale à celle de la pousse principale. Il ne semble donc pas ici que la gibbérelline renforce la dominance apicale comme cela a été signalé chez d'autres espèces [Brian (1), (2); Bouillenne (3)]. Notons qu'à l'aisselle des feuilles moyennes et supérieures, des pédoncules floraux très allongés se développent rapidement tandis qu'ils restent très petits chez les témoins.

Nous nous contenterons de signaler ici une autre modification induite par la gibbérelline. Elle consiste en une déformation des feuilles. Celles-ci deviennent ovales tandis qu'elles sont cordiformes sur les plants normaux. Ce résultat ressemble à ceux signalés par Brian en 1960 (2).

Parmi les modifications apportées à la plantule de *Cyclamen* nous n'avons insisté que sur celles qui ont trait au développement rapide d'une ou de plusieurs tiges. Ceci a montré le décalage, dans l'espace, des deux premiers organes foliaires (cotylédon unique et première feuille selon Hageman) qui, dans un tubercule normal, sont seulement décalés dans le temps.

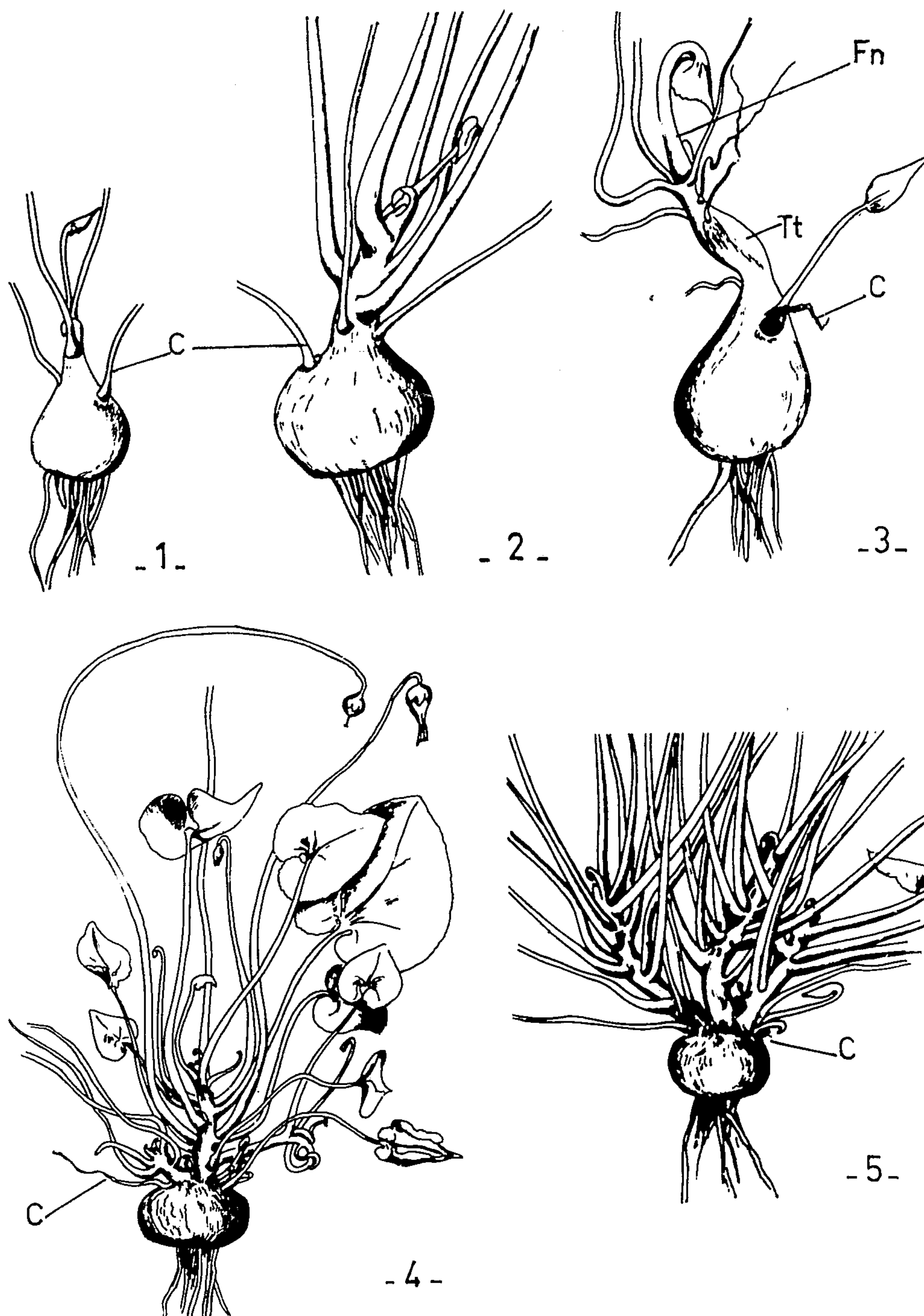


Fig. 1. — Jeune plantule gibbérellinée de *Cyclamen*
montrant un début d'allongement épicotylé. C, cotylédon.
Fig. 2. — Une courte tige épicotylée est apparue au-dessus
du tubercule de *Cyclamen* traité à la gibbérelline.
Fig. 3. — Tubérisation de la tige épicotylée dont le développement a été provoqué
par la gibbérelline. Tt, tige tubérisée; Fn, feuille normale.
Fig. 4. — Plant de *Cyclamen* gibbérelliné âgé de six mois montrant
le développement d'une tige feuillée et le très grand allongement des pédoncules floraux.
Fig. 5. — Plant de *Cyclamen* gibbérelliné âgé de six mois
portant plusieurs tiges développées.

D'autre part, nous avons provoqué l'allongement de la partie supérieure du tubercule en une tige à entre-nœuds distincts.

Cette modification expérimentale de la morphogenèse prouve donc que l'épicotyle comme l'hypocotyle participent à l'édification du tubercule du cyclamen. Si l'hypocotyle constitue la majeure partie du tubercule il n'en demeure pas moins vrai que l'épicotyle entre aussi dans sa constitution.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) P. W. BRIAN, *Biol. Rev.*, 34, 1959, p. 37-84.
(2) P. W. BRIAN, *Bull. Soc. franç. Physiol. végét.*, 6, 1960, p. 107-118.
(3) Mme M. BOUILLENNE-WALRAND, *Medelingen von de Landbaurhogeschool en de Opzoekingsstations von de staat te Gent*, 24, 1959, p. 705-717.
(4) E. DECROCK, *Anatomie des Primulacées* (*Thèse*, Paris, 1901).
(5) M. GRESSNER, *Bot. Z.*, 32, 1874, p. 801.
(6) W. HAGEMAN, *Vergleichende morphologische, anatomische und entwicklungsgeschichliche studien an* Cyclamen persicum *Mill. sowie einigen Weiteren* Cyclamen; Arten, Bot. Studien, Jena, 1959.
(7) F. HILDEBRAND, *Die Gattung* Cyclamen, Jena, 1898.
(8) A. LANG, R. M. SACHS et CH. BRETZ, *Bull. Soc. franç. Physiol.*, 5, 1959, p. 1-9.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de la respiration et de l'activité de quelques oxydases de feuilles de Sarrasin* (Fagopyrum esculentum *M.*) *carencé ou non en bore.* Note (*) de M. **Régis Mache**, présentée par M. Raoul Combes.

Les effets de carence en bore sur le Sarrasin sont décrits. La respiration, au stade début de floraison est plus importante chez les feuilles carencées en bore que chez les témoins. L'activité enzymatique de quelques oxydases (polyphénoloxydase, tyrosinase, peroxydase, acide ascorbique oxydase) est accrue dans les cas de carence, particulièrement en ce qui concerne l'acide ascorbique oxydase.

Il est bien établi que le bore est un oligoélément indispensable au développement normal des végétaux supérieurs. L'étude des effets de carence en cet élément sur le métabolisme du Sarrasin a été entreprise. Les résultats obtenus sur la respiration, à un moment précis du cycle végétatif, et sur l'activité de quelques oxydases sont analysés dans cette Note.

L'expérimentation fut ainsi conduite : des graines de la variété *la Harpe* ont été mises à germer dans une étuve obscure à 24°C et à 80 % d'humidité, après un trempage préalable de 20 h dans l'eau déminéralisée. Au bout de 7 jours de germination les plantules ont été repiquées dans des bacs en polyéthylène contenant chacun 15 l d'une solution nutritive d'Hoagland et Arnon I ([1]) avec les quantités suivantes d'oligoéléments par litre : 10^{-5} M $MnSO_4$; 3.10^{-6} M $ZnSO_4$; $1,5.10^{-6}$ M $CuSO_4$; $0,6.10^{-6}$ M MoO_4K_2 ; le bore est apporté dans six bacs sous forme d'acide borique à raison de 10 mg/l. Six autres bacs ne reçoivent pas de bore. Le fer a été fourni sous forme de sulfate ferreux acidulé à raison de 10 mg par litre de solution nutritive. Huit plantules se développent dans chaque bac; l'aération est effectuée 10 mn par jour. Ce dispositif d'aquiculture est réalisé en serre à une température moyenne de 20°C et une hygrométrie de 40 %.

Les sarrasins poussant dans les bacs dont la solution nutritive ne contient pas de bore présentent des signes de carence en cet élément au 15e jour de leur croissance : les feuilles se replient en forme de capuchon, le limbe s'épaissit prenant une couleur vert jaunâtre, indice d'une altération des pigments. Le bourgeon terminal ne se développe pas normalement. Nous notons, par la suite, que, pour les fleurs présentes, aucune fécondation ne se produit.

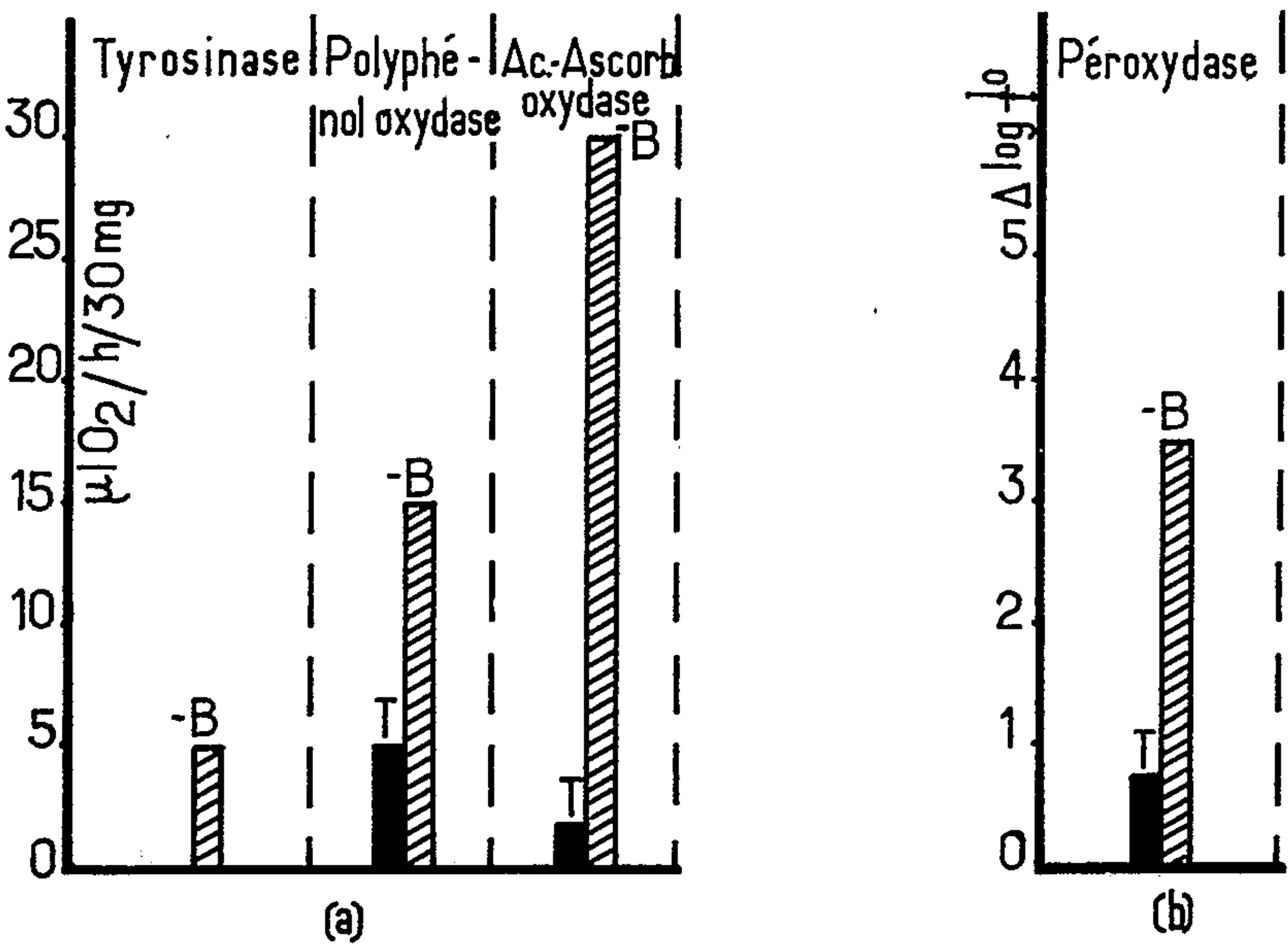
En vue de l'étude de la respiration, nous avons prélevé au terme du 20e jour de croissance les 3e et 4e feuilles à partir de la base des sarrasins carencés en bore et des plantes témoins. Dans nos conditions de culture, les végétaux sont au stade début de floraison. A l'aide d'un emporte-pièce, plusieurs rondelles d'un même diamètre ont été détachées sur les échantillons de part et d'autre de la nervure centrale. Ces portions de feuilles ont été introduites dans des fioles de Warburg; les expériences ont été menées en double. La durée des mesures est de 1 h 30 mn par expérience.

Les résultats manométriques du QO_2 (μl O_2/h/mg) sont reportés dans le tableau I. Ils mettent en évidence que la respiration des feuilles est deux fois plus grande chez les plantes carencées en bore que chez les témoins. Des résultats à peu près identiques mais moins accusés ont été signalés par Nason et coll. ([2]) pour des feuilles de tomates.

TABLEAU I.

Intensité respiratoire de feuilles de Sarrasin carencées ou non en bore.

	Feuilles carencées.	Feuilles témoins.
QO_2 Expérience n° 1........	2,8	1,1
QO_2 » n° 2........	3,2	1,3



Graphique I. — Activité enzymatique de feuilles de Sarrasin carencées (— B) ou non (T) en bore.

Il était intéressant de voir si l'augmentation de la respiration était en rapport avec une activité accrue des oxydases. A cet effet, l'activité enzymatique de la tyrosinase, de la polyphénoloxydase et de l'acide ascorbique oxydase, a été étudiée par la méthode manométrique, sur 30 mg de feuilles séchées réduites en poudre. Le séchage du matériel avait été fait sur le vide du chlorure de calcium à 25°C. Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

Tyrosinase : substrat, 0,8 ml de *p*-crésol à 0,2 %; 0,6 ml d'une solution contenant 750 mg de gélatine dans 100 ml d'eau; 0,6 ml de tampon Mac Ilvaine à pH 6,5.

Polyphénoloxydase (pyrocatécholase) : substrat, 0,8 ml de pyrocatéchol M/125; 0,6 ml de tampon Mac Ilvaine à pH 6,1.

Acide ascorbique oxydase : substrat, 1 ml d'acide ascorbique M/350; 1 ml de tampon Mac Ilvaine à pH 5,8.

Dans les trois cas la cupule centrale des fioles de Warburg contenait 0,2 ml de KOH à 20 %; température du bain : 25°C $\pm$ 0,01. Des fioles sans substrat et d'autres avec enzyme détruite ont été ajoutées; les essais sont répétés trois fois. Les résultats sont groupés dans le graphique I (*a*) : unité commune, $\mu l\, O_2/h/30$ mg de matériel sec.

L'étude de l'activité enzymatique de la peroxydase a été faite d'après la méthode colorimétrique de Lance ([3]); le temps de développement de la coloration a été porté à 20 mn. Chaque expérience a été réalisée sur 2 ml d'une solution enzymatique préparée ainsi : 30 mg de matériel sec et broyé mélangés à 5 ml de tampon phosphate à pH 6,8 à une température comprise entre 0 et 5°C. Cette préparation a été centrifugée à 5 000 t/mn pendant 5 mn afin d'éliminer les débris cellulaires. Les résultats, dans le graphique I (*b*), sont exprimés en variation de densité optique rapportée à 100 mg de matériel sec.

Nous constatons que l'activité des oxydases étudiées est dans tous les cas plus grande dans les plantes carencées en bore que dans les plantes normales. On note, surtout, une activité accrue de l'acide ascorbique oxydase (rapport 1 à 20); la tyrosinase ne montre une activité mesurable, du moins par la méthode utilisée, que dans les sarrasins carencés en bore ; la peroxydase est huit fois plus active, la polyphénoloxydase trois fois plus active dans les tissus carencés que dans les tissus normaux.

Dans des travaux similaires Nason et coll. ([2]) signalent une activité polyphénoloxydasique du même ordre pour la Tomate, mais indiquent des taux beaucoup plus bas d'activité peroxydasique que ceux que nous obtenons pour le Sarrasin. Les recherches de ces auteurs sur l'activité de l'acide ascorbique oxydase dans les tissus carencés en bore ne mettent en évidence aucune augmentation. Dans une étude récente, Syrett ([4]) ne signale pas de travaux sur la tyrosinase en fonction d'une carence en bore.

Le Sarrasin paraît donc être un matériel de choix pour l'étude du métabolisme du bore que nous avons entreprise. Il a été démontré que le bore joue un rôle dans la translocation des glucides, mais il n'est pas impossible qu'il intervienne dans le transfert d'autres substances organiques. Des travaux récents commencent à mettre en valeur cette hypothèse ([5]). Nous orientons nos recherches dans ce sens pour tenter d'expliquer l'activité accrue de certaines oxydases dans des tissus végétaux carencés en bore.

(*) Séance du 4 février 1963.

([1]) V. HOMÈS, J. R. ANSIAUX et G. VAN SCHOOR, *L'Aquiculture*, Bruxelles, 1953, p. 73.
([2]) A. NASON, H. A. OLDERWURTHEL et L. M. PROPST, *Arch. Biochem.*, 38, 1952, p. 1-13.
([3]) C. LANCE, *Rev. génér. Bot.*, 62, 1955, p. 609.
([4]) P. J. SYRETT, *Handbuch der Pflanzen-Physiologie*, XII, 2, Springer-Verlag, Berlin, 1960, p. 179.
([5]) V. V. JAKOVLEVA, *Fiziol. Rast.*, 2, n° 1, 1956, p. 12-19.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, École Nationale Supérieure Agronomique, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles observations sur les corrélations entre bourgeons d'un an chez la Vigne.* Note (*) de M. **Roger Bessis**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Sur des sarments d'un an cultivés au laboratoire, le remplacement de certains bourgeons par des emplâtres auxinés se traduit par l'apparition de corrélations d'inhibition semblables. Par ailleurs, l'évolution privilégiée des deux bourgeons supérieurs d'une baguette et l'indépendance de chaque orthostique, déjà observées au laboratoire, se manifestent aussi dans le vignoble.

Nous avons montré dans une Note précédente ([1]) qu'en provoquant au laboratoire, en février-mars, l'évolution anticipée des bourgeons d'un an portés par des tronçons de sarments de Vigne à huit yeux, on pouvait mettre en évidence des corrélations d'inhibition très nettes, exerçant leur effet en direction longitudinale basipète et, fait remarquable, uniquement sur les bourgeons placés sur un même orthostique. Nous nous sommes proposé depuis : 1° de chercher d'autres arguments en faveur de l'hypothèse suivant laquelle ces corrélations seraient dues à l'intervention de substances hormonales; 2° de montrer que ces corrélations existent aussi dans les sarments de Vigne sur pied, tels qu'ils évoluent dans le vignoble et pas seulement dans certaines conditions artificielles. Nous exposons ci-après quelques observations et résultats obtenus dans les deux domaines.

1. *Nature hormonale vraisemblable des corrélations d'inhibition.* — Les expériences d'ablation de bourgeons qui avaient servi à établir les faits de corrélations par inhibition ont été complétées par l'étude de l'influence d'un apport de substances de croissance sur les baguettes cultivées dans les mêmes conditions; après divers essais préliminaires, nous avons analysé plus en détail l'action de l'acide naphtalène-acétique déposé sur la surface de section d'un bourgeon, sous forme d'une pâte lanolinée avec une concentration approximative de 10^{-3} en substance active, renouvelée tous les trois jours.

Des baguettes comportant les neuf yeux inférieurs du sarment sont prélevées dans le vignoble le 20 avril 1962, alors que les bourgeons ont déjà fortement gonflé, et elles sont mises en culture sur eau; le 9e œil, apical, est ébourgeonné et c'est sur la surface de sa section que la pâte à l'auxine est déposée.

Dans une première série d'expériences, on supprime tous les autres bourgeons, sauf les 8e et 7e; toutes les pousses 8 évoluent normalement comme sur des témoins auxquels on a apporté une pâte sans auxine; au contraire, alors que sur ces témoins les pousses des yeux 7 évoluent comme celles des yeux 8 (développement dans 20 cas sur 20), elles ne fournissent en présence d'auxine que des axes réduits en nombre et en dimensions (développement

dans 12 cas sur 20 et longueur atteignant en moyenne 15 % de celle des pousses 8; une inhibition totale n'a pu être obtenue, puisque les bourgeons présentaient déjà un début d'évolution au moment de la mise en culture initiale). La différence notée entre le comportement des yeux 8 et 7 est très significative au point de vue statistique.

Dans une deuxième série d'expériences, tous les bourgeons autres que le 9e sont respectés; seul l'œil 8 fournit un nombre important de pousses bien développées; ni les autres yeux du même orthostique pair, ni aucun des yeux de l'orthostique impair ne fournissent de pousses vigoureuses, si même ils ont débourré : en attribuant la valeur 100 à la longueur moyenne des pousses issues des yeux 8, aucune des pousses formées par les yeux des autres rangs ne dépasse la valeur 15; le résultat est identique à celui qu'on aurait obtenu sur une baguette à neuf yeux tous respectés et sans apport d'auxine : les yeux 9 et 8 se seraient développés, tous les autres, de rang pair ou impair, auraient été au moins partiellement inhibés.

Enfin dans des expériences complémentaires où la pâte auxinée est déposée sur la surface d'ébourgeonnement de l'œil 6, les deux bourgeons 8 et 7 ont débourré dans 39 cas sur 40 et ont fourni des pousses à évolution normale et très semblables; tous les yeux de rang inférieur à l'œil 6 n'ont pas débourré ou n'ont fourni que des pousses très faibles.

Nous pouvons donc conclure que l'acide naphtalène-acétique employé dans les conditions précisées ci-dessus exerce une action ressemblant à celle du bourgeon apical d'un orthostique au moment où il donne naissance à une pousse : inhibition des yeux inférieurs du même orthostique, propagation longitudinale basipète de cette inhibition, indépendance des deux orthostiques. L'analogie des résultats obtenus en remplaçant la présence d'un bourgeon en cours d'évolution par un emplâtre auxiné nous paraît constituer un argument supplémentaire à l'hypothèse de la nature hormonale des corrélations d'inhibition entre bourgeons d'un an évoluant en pousses sur un même sarment-support.

2. *Intervention des mêmes phénomènes d'inhibition entre bourgeons, pour des sarments sur pied, dans les conditions du vignoble.* — Dans les trois cépages étudiés (Pinot, Aligoté, Chardonnay), les baguettes à huit yeux des ceps soumis à la taille Guyot montrent toujours un développement légèrement prépondérant des yeux 8 et 7 à partir du moment où la Vigne est entrée en pleine période de végétation active; la différence par rapport aux autres yeux est moins accusée que dans le cas des baguettes cultivées sur eau au laboratoire, mais reste sensible : pour une dimension de 100 cm des pousses 8 et 7, qui sont en effet presque égales entre elles, les pousses 6 à 3 sont de l'ordre de 70 cm, les pousses 2 et 1 respectivement de l'ordre de 30 et 15 cm; l'acrotonie beaucoup plus accusée qui se manifestait au laboratoire, peut être rapportée à un manque de vigueur lié aux conditions nutritives défavorables.

Pour des tailles plus courtes (tronçons à cinq, trois et deux yeux), les deux yeux supérieurs se comportent toujours de la même façon privilégiée et les yeux inférieurs, quand il y en a, montrent toujours une réduction du même type dans leur développement.

Des ébourgeonnements ménagés effectués avant le départ de la végétation se traduisent par une modification précise des valeurs obtenues pour les baguettes à huit yeux tous présents : la suppression de l'œil 7 est suivie de la constitution d'une pousse bien développée pour l'œil 5 (95 % de la longueur des pousses 8 chez le Pinot et l'Aligoté), mais ne change en rien l'évolution de l'œil 6; de même la suppression des yeux 7 et 5 a pour conséquence un développement important de la pousse 3 (85 % de la pousse 8 chez l'Aligoté), les autres pousses 6, 4, 2 et 1 étant peu modifiées par rapport à celles de baguettes non ébourgeonnées.

Les résultats obtenus dans la nature paraissent un peu moins nets que ceux obtenus au laboratoire, en raison de l'acrotonie moins forte, avec tendance à l'uniformisation des résultats sous l'effet de la vigueur, lorsque les sarments sont alimentés par le cep. Néanmoins il apparaît encore que le bourgeon supérieur de chaque orthostique est bien favorisé par rapport à tous les autres, quel que soit son rang et sa position vis-à-vis de l'autre orthostique; nous retrouvons la preuve de l'existence de corrélations d'inhibition dont la propagation longitudinale s'effectue dans le sarment lignifié de façon privilégiée le long de chaque orthostique séparément. Il reste cependant bien entendu que ce phénomène n'est pas le seul à déterminer le port du sarment ramifié et que d'autres propriétés des bourgeons interviennent.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) R. Bessis, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3214.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Dijon.*)

ZOOLOGIE. — *Sur le cycle évolutif d'*Arrenurus (Arrenurus) ornatus *George* (1900), *parasite des Zygoptères de la région de Montpellier.* Note (*) de M[me] **France Cassagne-Mejean**, présentée par M. Robert Courrier.

En avril 1961, j'ai capturé dans la région de Montpellier, le long du cours moyen de la Mosson, de nombreux Zygoptères porteurs de larves d'Hydracariens ([1]). Ces parasites appartienent à l'espèce *Arrenurus (Arrenurus) ornatus* George (1900) dont j'ai étudié le cycle en élevant les larves après les avoir détachées des Odonates.

La transformation des larves hexapodes en pupes larvaires se fait toujours dans l'eau. Les larves nagent rapidement quelques jours et ne se nourrissent pas. Les réserves qu'elles ont accumulées pendant la phase de parasitisme leur suffisent pour se préparer à la métamorphose. Le moment venu, elles recherchent un support auquel elles s'accrochent à l'aide de leurs pièces buccales. De préférence, elles choisissent la face supérieure des feuilles des plantes aquatiques. Dans un récipient contenant une cinquantaine de larves et une feuille de la mousse *Fontinalis antipyretica*, j'ai vu la quasi-totalité des pupes larvaires accrochée à cette feuille lors de la métamorphose. Celle-ci exige un temps variable mais n'excède pas une semaine. La larve prend d'abord une teinte sombre, puis elle gonfle et devient semblable à un petit sac transparent dont le contenu reflue à la partie postérieure. Ce dernier ne tarde pas à s'individualiser et la future nymphe se dessine. On distingue très bien les quatre paires de pattes qui, d'abord immobiles, s'agitent ensuite. La nymphe peut se retourner complètement à l'intérieur de la cuticule larvaire.

J'ai observé maintes fois le processus d'éclosion suivant : la nymphe s'agite, exerce une pression à l'aide de ses pattes et ceci entraîne la déchirure de la cuticule en un point. Elle dégage d'abord les trois pattes antérieures d'un côté. Puis elle reste dans cette position, une moitié du corps libre sauf la quatrième patte, l'autre moitié encore emprisonnée, pendant une demi-heure environ. Enfin, en 5 mn et à la suite de quelques soubresauts, elle agrandit la fente, se dégage complètement et abandonne aussitôt la dépouille larvaire pour se mettre à nager avec rapidité.

Les nymphes octopodes apparaissent dès le mois de mai. Elles mènent une existence très active et se nourrissent d'Ostracodes, de Daphnies et de Cyclops. Leur taille s'accroît progressivement. Au bout de 25 jours au minimum, les nymphes recherchent un coin assez caché sous les pierres ou les feuilles pour se transformer en pupes nymphales. Elles se fixent à un support au moyen de leurs palpes et de leur rostre. Ce dernier stade de repos dure environ quatre jours.

Les imagos qui naissent alors ne possèdent pas d'emblée leur forme définitive. L'évolution dure peu de jours mais s'observe nettement chez

les mâles. La partie postérieure du corps d'abord arrondie devient progressivement anguleuse et prend l'aspect caractéristique de l'espèce. J'ai trouvé les premiers imagos en juin et, par la suite des éclosions, à peu près autant de mâles que de femelles.

Les accouplements se font en septembre, du moins, pendant deux années consécutives, je ne les ai pas observés avant. La position de ces animaux pendant la copulation a été maintes fois décrite. J'ai noté que l'union se prolonge longtemps. Il m'est arrivé de trouver un couple à 9 h 30 dont la séparation a eu lieu à 16 h 40. Pendant plus de 7 h, le mâle s'est déplacé activement en traînant la femelle.

Les premières pontes apparaissent vers la mi-février. J'ai trouvé des pontes de 20 à 24 œufs sur des feuilles de *Fontinalis antipyretica.* Ils sont recouverts d'une substance gélatineuse de structure treillissée qui les fait adhérer les uns aux autres. Une ponte de 24 œufs isolée le 9 mars 1962 a éclos du 30 au 31 mars. Sitôt mises en liberté, les jeunes larves hexapodes se déplacent rapidement et se mettent à la recherche d'un hôte favorable. Il s'agit de larves de Zygoptères appartenant aux familles des *Platycnemiidæ* et des *Coenagriidæ.* J'ai vérifié que les larves d'*Arrenurus* grimpent surtout sur les larves de Zygoptères dont la métamorphose finale est proche. Elles se logent sous les fourreaux alaires. Dans la nature, il y a de fortes chances qu'elles soient obligées d'errer un certain temps avant de trouver leurs hôtes de prédilection. Les larves doivent pouvoir mener une vie libre pendant une période que j'ai cherché à évaluer en isolant des larves dans un cristallisoir contenant seulement de l'eau et quelques Mousses. Dans ces conditions elles ont vécu 30 jours au maximum. Les larves écloses le 31 mars peuvent attendre la fin avril pour trouver des larves de Zygoptères à maturité. D'où un parallélisme parfait des cycles de l'Hydracarien et de l'Odonate.

J'ai conservé jusqu'au 13 novembre 1962 des femelles d'*Arrenurus* issues de larves prélevées sur les Zygoptères le 28 juin 1961. La longévité d'*Arrenurus (Arrenurus) ornatus* George peut s'évaluer à un an et demi environ.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) F. Cassagne-Mejean, *C. R. Soc. Biol.*, 155, nº 12, 1961, p. 2402.

(*Zoologie, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

PARASITOLOGIE. — *Sur l'acridiophagie des larves de Tachinaires.* Note (*) de M. **Jean-Claude Léonide**, présentée par M. Louis Fage.

Jusqu'à ces dernières années, les Tachinaires acridiophages connus appartenaient presque exclusivement à la tribu des *Acemyiini* ([1]). Dans le monde, divers représentants de cette tribu sont signalés comme parasites d'Orthoptères. Ce sont *Ceracia aurifrons* Ald., *C. dentata* (Coq.), *C. maldonadoi* Bl., *C. mucronifera* Rond., *C. subandina* Bl., *Acemyia acuticornis* Meig., *A. pyrrhocera* Villen., *A. tibiablis* Coq., *Hemithrixion œstriforme* B. et B. et *Myiothyria nigrita* Kugler.

En France, les *Acemyiini* sont représentés par *Thrixion halidayanum* Rond. parasite de Phasmes (Pantel, 1898) ([2]) et par *Ceracia mucronifera* Rond. (Léonide, 1961) ([3]) et *Acemyia acuticornis* Meig. [Callot, 1937 ([4]); Léonide, 1961 ([5])] parasites d'Acridiens. A ces trois espèces s'ajoute le *Myiothyria benoisti* Mesn. que j'ai obtenu récemment de jeunes larves de *Pyrgomorpha conica* (Oliv.) (*Orthoptera Pyrgomorphidæ*) dans la région d'Aix-en-Provence (France Sud).

La biologie larvaire de ce Tachinaire, dont l'imago n'avait été signalé jusqu'ici que du Maroc, était inconnue (Mesnil, *in* Lindner). J'ai observé quelques données sur le cycle de ce parasite. Les larves I se rencontrent en novembre, décembre et janvier dans l'hémocœle des jeunes larves de *P. conica*. Les larves II et III, comme chez tous les *Acemyiini*, sont fixées aux trachées de l'hôte par l'intermédiaire d'un entonnoir respiratoire. En 1962, une larve à terme fut obtenue le 23 février d'un *P. conica* larvaire, récolté la veille dans la nature. La pupe se forma le jour même et l'éclosion eut lieu le 9 mars. L'imago fut déterminé par le Docteur B. Herting comme étant *Myiothyria benoisti* Mesn. En 1963, une autre larve abandonna son hôte début janvier et se transforma en pupe immédiatement. L'éclosion eut lieu le 18 janvier.

Il semble donc qu'une partie au moins du cycle de ce parasite s'effectue en plein hiver dans l'un des rares Acridiens hivernant en France à l'état larvaire.

Les stades larvaires et la pupe de ce Diptère ont une morphologie caractéristique de la tribu des *Acemyiini*, en particulier les pièces buccales de la larve I avec son plateau infra-buccal et le tubercule stigmatifère de la larve III et du puparium sont typiques. Cette espèce est la deuxième du genre connue comme parasite d'Orthoptères; la première le *Myiothyria nigrita* Kugler a été élevé d'un *Eremothmetis carinatus*, en Israël en 1960 par I. Kugler (*in* Lindner).

En fait si pendant longtemps, seuls les Tachinaires appartenant à la tribu des *Acemyiini* étaient connus comme acridiophages, il est apparu

au cours de ces dernières années que d'autres tribus pouvaient contenir des espèces normalement parasites d'Orthoptères.

En 1944 un Diptère, le *Phorocerosoma pilipes* Villen., a été élevé d'un *Locusta migratoria*, par P. Vayssière à Madagascar ([6]). En 1953 et 1954, des Japonais [T. Uchida et S. Ehara ([7]); K. Iwata et A. Nagatomi ([8])] ont fait une description détaillée de la biologie larvaire du *Phorocerosoma forte* Townsend. Ces derniers appartiennent d'après B. Herting (*in* Litt.) à la tribu mal connue de Tachinaires : les *Gynandromyiini*. La bibliographie mondiale recèle également au moins deux publications faisant état, en Amérique, de Tachinaires *Ormiini* élevés d'Orthoptères (H. J. Reinhard, 1922; G. N. Wolcott, 1940). Mais c'est seulement en 1953 que W. L. Nutting ([9]) a apporté une preuve valable de l'acridiophagie d'un Tachinaire de la tribu des *Ormiini*. Il a décrit en détail la biologie de l'*Euphasiopterix brecornis* (Sabrosky), endoparasite d'une Sauterelle, le *Neoconocephalus r. robustus* (Scudder) (*Orthopt. Ensifera*), récoltée sur la côte Est des États-Unis.

Au cours de mes recherches sur les parasites d'Orthoptères j'ai découvert, dans le massif de la Sainte-Baume (Var, France Sud) des larves d'un Tachinaire *Ormiini*, parasites d'Ensifères. Une première larve au stade III fut obtenue d'un *Platycleis affinis* Fieber mâle, le 4 juillet 1958. Mais c'est surtout l'*Ephippiger ephippiger* (Fierber) forme *montigena* Azam qui montra le plus fréquemment ce parasite. Sur 100 individus disséqués, quatre mâles hébergeaient neuf larves II, une larve III et un certain nombre d'exuvies I et II. L'étude de ces dernières m'a permis de reconnaître leur appartenance à la tribu des *Ormiini;* en particulier la forme des pièces buccales avec leurs crochets arrondis et la présence des plaques chitineuses dorsales, dorso-latérales et ventro-latérales de l'exuvie I sont caractéristiques.

La découverte de ces larves, encore inconnues en Europe, confirme l'acridiophagie de la tribu des *Ormiini*, en un lieu très éloigné du continent américain où elle fut mise en évidence pour la première fois. Les premiers renseignements biologiques relatifs à cette espèce encore indéterminée sont assez semblables à ceux établis par Nutting pour l'*E. brevicornis.* Les entonnoirs respiratoires s'ouvrent directement à travers le tégument de la partie ventrale de l'abdomen (à travers les sternites ou les membranes intersegmentaires et pleurales). Cette localisation paraît exclusive. Les lésions organiques de l'hôte sont assez faibles jusqu'à la sortie des larves qui s'effectue à travers la membrane articulaire métacoxale. Plusieurs larves peuvent cohabiter dans un même hôte 9 fut le nombre maximal relevé dans mes observations). L'exuvie I se rencontre dans la région thoracique de la Sauterelle.

Bien qu'il soit encore un peu tôt pour généraliser, il est particulièrement intéressant de constater que, comme chez les espèces américaines, les larves de ce Tachinaire, semblent parasiter d'une manière spécifique

les Orthoptères Ensifères et exclusivement les individus mâles. Certains détails d'ordre morphologique et biologique distinguent cette espèce de l'*E. brevicornis* et son étude apportera certainement des données nouvelles sur ce groupe de Tachinaires si peu connu.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) Des cas isolés d'élevage souvent fortuit de Tachinaires ont été signalés. Mais ces cas, pour diverses raisons : détermination incomplète ou douteuse, position taxonomique incertaine, absence d'informations biologiques, demandent confirmation.

(2) J. PANTEL, *La cellule*, 15, 1898, p. 1-120.

(3) J.-C. LÉONIDE, *Ann. Fac. Sc. Marseille*, 31, 1961, p. 143-152.

(4) J. CALLOT, *Ann. Parasitol. Hum. comp.*, 15, 1937, p. 282.

(5) J.-C. LÉONIDE, *Rev. Pathol. veg. Ent. agr. Fr.*, 40, 1961, p. 31-42.

(6) *Entomophaga*, 2, n° 4, 1957, p. 332.

(7) T. UCHIDA et S. EHARA, *J. Fac. Sc. Hokkaido*, série VI (Zool.), 11, n° 2, 1953, p. 169-174.

(8) K. IWATA et A. NAGATOMI, *Mushi*, 26, 1954, p. 23-35.

(9) W. L. NUTTING, *Psyche*, 60, 1953, p. 69-81.

(*Laboratoire de Zoologie générale, Faculté des Sciences de Marseille.*)

CYTOLOGIE. — *L'ultrastructure des cnidocystes de l'Actinomyxidie :* Sphæractinomyxon amanieui *sp. nov.* Note (*) de M. **Pierre de Puytorac**, présentée par M. Louis Fage.

Dans la cavité générale d'une population de *Tubifex costatus* [1] Claparède, nous avons trouvé, assez fréquemment, une Actinomyxidie du genre *Sphæractinomyxon* et d'une espèce nouvelle [2] dont nous donnerons, ailleurs, une description complète et plus détaillée.

Les spores, formées par groupe de huit, dans un pansporocyste, sont sphériques, de 50-60 μ de diamètre; chacune d'elles comprend, classiquement, trois cellules valvaires, renfermant une masse germinale plurinucléée, dont le cytoplasme contient de gros globules deutoplasmiques, de structure complexe, et qui est coiffée de trois capsules polaires déprimant sa surface antérieure.

Cest sur l'ultrastructure de ces cnidoblastes et de leur cnidocyste que nous voulons, ici, attirer l'attention, car peu de recherches, dans ce sens, ont été faites jusqu'alors chez les Cnidosporidies. En effet, mises à part les Microsporidies, un seul travail, à notre connaissance, a paru, portant sur la spore de *Myxobolus* [3].

Chaque cnidoblaste est une cellule ovoïde ou globuleuse, de 15 μ de diamètre environ, dont la paroi peut, localement, s'effranger en villosités (V) grêles, parsemées, ramifiées, de section transversale cylindrique (500-600 Å de diamètre), dont certaines atteignent les cellules valvaires. Dans les zones à villosités, la membrane cytoplasmique est doublée d'une strate grossièrement granuleuse (C), très contrastée, d'à peu près 400 Å d'épaisseur, qui ne pénètre pas dans les ramifications. Une vacuole centrale, contenant la capsule du cnidocyste et limitée, au moins à la fin de l'élaboration de ce dernier, par une membrane nette, repousse latéralement le noyau (NN) qui reste appliqué contre elle en se coudant et s'aplatissant plus ou moins. Il renferme un nucléole, de type compact (N). Le cytoplasme est remarquable surtout : *a.* par le développement de longs saccules d'ergastoplasme (ER), situés, en un ensemble, contre la vacuole, avec de nombreuses vésicules golgiennes (G); *b.* par la présence d'une masse de nombreux éléments fibrillaires (FI), de directions diverses, rectilignes ou légèrement coudés, de 1 à 2 μ de longueur sur 14-15 mμ d'épaisseur, qui auraient une structure périodique et qui sont groupés par paquets, où ils ont alors même orientation générale, dans des plans entrecroisés; *c.* par le dépôt, dans la partie apicale de la cellule, d'un matériau dense (M), apparaissant sous forme de corpuscules irréguliers, tassés et organisés en une sorte de « cheminée », de 2 μ de hauteur environ, atteignant la membrane cytoplasmique et dont la paroi de 540-550 mμ d'épaisseur, limite une lumière interne dans laquelle est logée la « tigelle » du cnidocyste.

La paroi de la capsule urticante est formée d'un dépôt externe (SE), de 100 mμ d'épaisseur, sans membrane périphérique bien définie et de structure grenue, puis d'une enveloppe bien délimitée (SI), de 220-270 mμ d'épaisseur, moins contrastée dans son ensemble que la précédente et hétérogène, car subdivisée, elle-même, par trois couches denses, en sept strates alternantes, superposées.

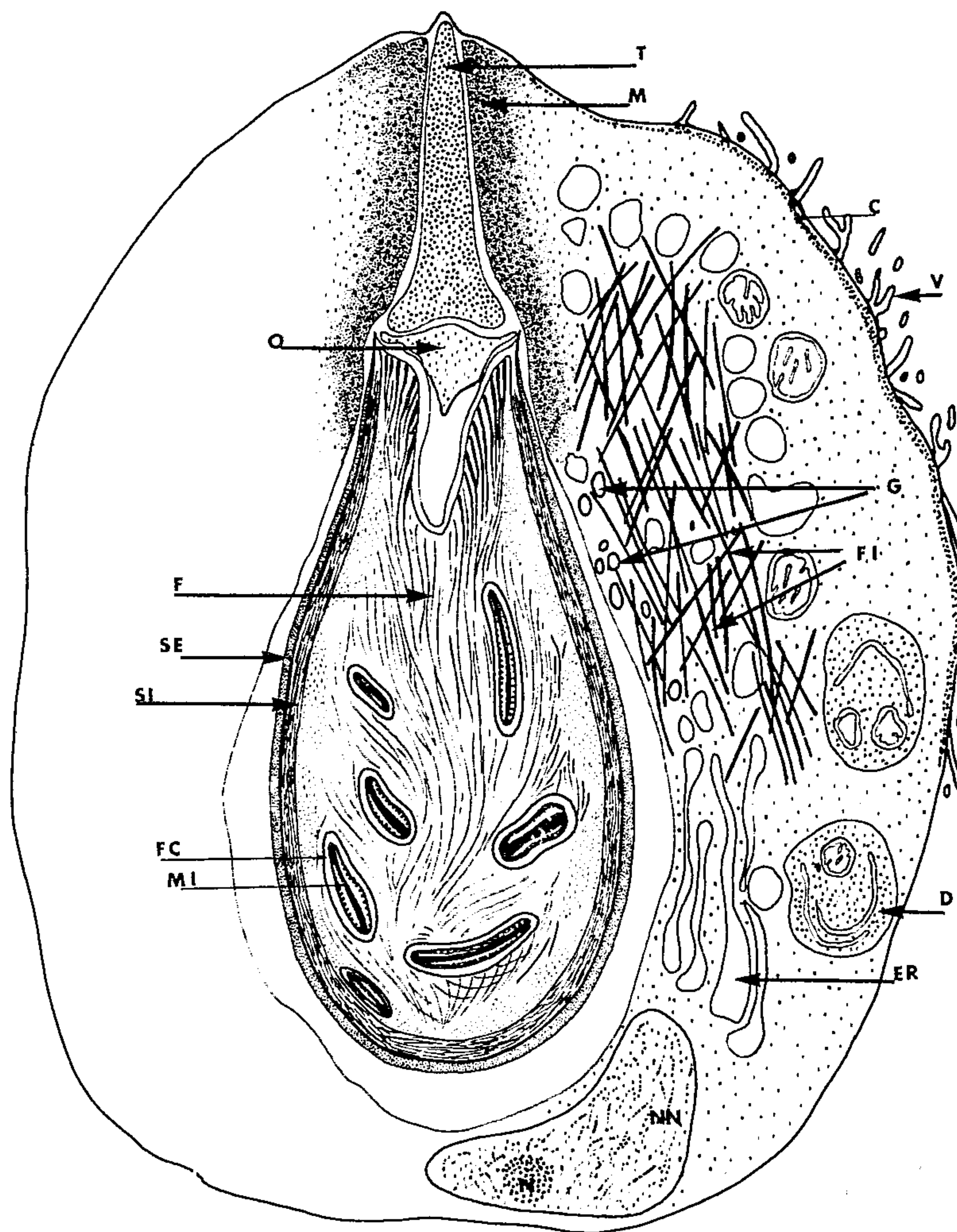


Schéma de l'ultrastructure d'un cnidoblaste de *Sphæractinomyxon amanieui.*

C, strate granuleuse doublant la membrane cytoplasmique dans la partie où elle est effrangée en villosités (V); D, globule deutoplasmique; ER, ergastoplasme; F, filaments du contenu capsulaire; FC, filament capsulaire; FI, fibres; G, vésicules golgiennes; M, matériau de la « cheminée »; MI, substance intérieure du tube capsulaire; N, nucléole; NN, noyau; O, opercule; SE, SI, dépôt externe et couche interne de la paroi de la capsule; T, tigelle operculaire.

La capsule, ovoïde, de 6,5-7 μ de longueur sur 3-3,5 μ de largeur maximale, s'invagine à son pôle antérieur pour passer au filament capsulaire (FC) qui est enroulé en un petit nombre de spires et dont le diamètre va en se

réduisant progressivement. Le filament atteint, après évagination, une longueur de 25 à 28 μ. L'examen de cnidocystes, à des stades assez jeunes de formation, montre nettement que c'est un tube creux, d'un diamètre moyen de l'ordre de 200-260 mμ, dont la paroi dense, doublée d'une mince couche interne, moins contrastée (externe après évagination du tube), délimite une lumière d'à peu près 70 mμ de large, contenant un matériau compact qui, d'abord sous forme de corpuscules distincts, se réunit ensuite en une sorte de boudin axial continu (MI).

Le pôle antérieur de la capsule est coiffé d'un opercule (O), conique de 500-600 mμ à la base pour 400 mμ de hauteur, surmonté lui-même, à l'aide de deux bases d'articulation, par une tige conique, de 2 μ de hauteur environ, effilée vers son extrémité où elle n'a plus que 400 mμ. Cet organite (T), revêtu d'une membrane pelliculaire et atteignant les lignes de suture des cellules valvaires, où il affleure, a une structure paracristalline très marquée.

Le contenu capsulaire est hétérogène et, dans les conditions de fixation utilisées (acide osmique, 2 %), il apparaît d'une part, autour du tube capsulaire, sous forme de longs filaments longitudinaux (F), orientés régulièrement et parallèlement à l'axe du cnidocyste et de 40-50 Å d'épaisseur, d'autre part, sous forme d'une substance plus ou moins vacuolisée, de structure mal définie.

Le cnidocyste de *Sphæractinomyxon* présente ainsi des similitudes de structure très nettes avec les cnidocystes de Cœlentérés.

Cependant, la présence de la « tigelle » et l'existence d'une substance remplissant la lumière du filament capsulaire sur toute sa longueur, sembleraient des caractères particuliers. La « tigelle » jouerait-elle le rôle du cnidocil ? Existe-t-elle chez les Myxosporidies ? L'interprétation par les auteurs russes du filament capsulaire, chez *Myxobolus*, comme une formation solide ne tiendrait-elle pas à une confusion due à la présence d'une substance dans la lumière du tube ?

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) Déterminés par M. Juget.

(2) Dédiée à M. Amanieu qui a bien voulu nous procurer les Oligochètes.

(3) E. M. Cheissin, S. S. Schulman et N. Vinnitchenko, *Cytologia*, 3, 1961, p. 662 (en russe).

(*Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Démonstration de l'activité précoce des cellules A du pancréas chez l'embryon de Poulet.* Note (*) de Mme **Françoise Dieterlen-Lièvre**, présentée par M. Robert Courrier.

Les cellules de l'ébauche pancréatique dorsale de l'embryon de 3 jours contiennent des granulations α visibles à l'échelle ultrastructurale. Associée *in vitro* à du foie embryonnaire de 6 jours, cette ébauche inhibe la formation du glycogène dans l'explant hépatique.

Dans un travail antérieur ([1]), nous avons mis en évidence une activité glycolytique du lobe splénique du pancréas chez l'embryon de Poulet de 14 jours par des expériences de parabiose foie-pancréas. Depuis nous avons essayé de déterminer à quel stade apparaît cette activité et l'avons trouvée dans des pancréas prélevés sur des embryons de plus en plus jeunes. Aux stades précoces les techniques histologiques classiques sont insuffisantes pour révéler les granulations α, support morphologique de cette activité. Par contre l'étude ultrastructurale apporte des données qui confirment les résultats des expériences de parabiose *in vitro* foie-pancréas. Nous rapportons ici les résultats apportés par ces deux méthodes dans l'étude de l'ébauche pancréatique dorsale au moment de son apparition chez l'embryon de 3 jours (stades 18 à 21 de Hamburger et Hamilton) ([2]).

Au stade 18 la paroi endodermique dorsale de l'intestin présente, au niveau de l'ombilic antérieur encore largement ouvert, un épaississement à plusieurs assises de cellules. Entre les stades 18 et 21, tandis que le tube intestinal se ferme, cet épaississement s'invagine dans le mésentère dorsal et s'individualise sous forme d'un bourgeon sphérique, plein, relié à l'intestin par une courte tige. Ce bourgeon représente l'ébauche pancréatique dorsale. De nature épithéliale il se distingue comme une petite masse opaque dans le mésenchyme transparent du mésentère.

1. *Ultrastructure du bourgeon pancréatique dorsal.* — Il est formé de cellules polyédriques, assemblées en un parenchyme compact, qui présentent un certain nombre de caractères embryonnaires (*fig.* 1). Les noyaux sont très volumineux. De gros corps lipidiques de forme irrégulière sont présents en grand nombre. Les membranes intercellulaires forment de fréquents replis. Les mitochondries sont épaisses, leurs dimensions sont de 100 mμ de large sur 150 à 300 mμ de long; elles présentent des crêtes régulières et quelques corpuscules denses. L'ergastoplasme est représenté par des grains de Palade abondants le plus souvent libres et groupés en rosettes, parfois associés à des membranes qui forment de petites vésicules rondes ou allongées (30 à 50 mμ de diamètre). Le contenu de ces vésicules est un peu plus dense que le reste du cytoplasme. L'appareil de Golgi est très développé; il est formé de plusieurs séries de quatre à cinq saccules empilés, disposés en demi-cercle et accompagnés d'un essaim de petites

vésicules rondes. Mais le caractère le plus remarquable des cellules de l'ébauche pancréatique dorsale est la présence de grains de sécrétion (*fig.* 2). Ces grains sont très opaques aux électrons, leur diamètre varie entre 50 et 70 mμ, allant jusqu'à 100 mμ dans les grains de forme allongée. Les grains sont entourés d'un sac membraneux dont la paroi est souvent largement ouverte; entre le sac et la substance interne du grain se trouve un espace de 5 à 10 mμ occupé par une substance moyennement opaque.

L'aspect caractéristique de ces grains ainsi que l'évolution du lobe dorsal dans les jours suivants de l'incubation permettent d'affirmer qu'il s'agit de grains α. Chez l'embryon de 5 à 6 jours l'ébauche dorsale du pancréas se fusionne aux deux ébauches ventrales apparues à 4 jours. Cependant il est possible de suivre sa destinée et d'observer qu'elle forme la plus grande partie du « lobe splénique » ultérieur. Ce lobe splénique est presque purement endocrine chez l'embryon et formé en majorité d'îlots A.

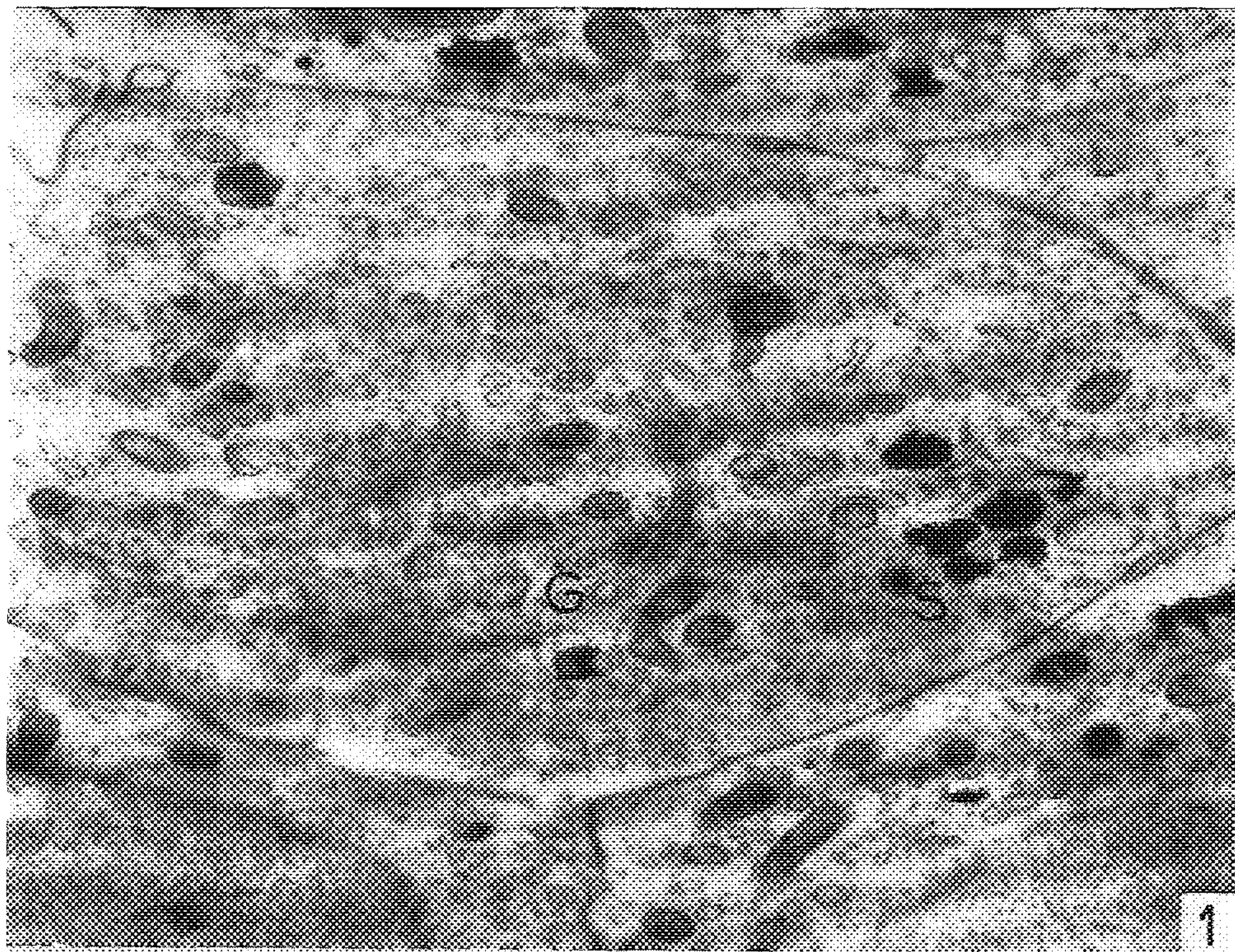
L'étude au microscope électronique y montre la multiplication des cellules granulées entre 5 et 9 jours. Les granulations présentent les mêmes caractères morphologiques que celles du pancréas de 3 jours, mais leur diamètre atteint jusqu'à 300 mμ (*fig.* 3). A partir de 7 jours la taille et l'abondance de ces granulations deviennent telles qu'il est possible de les voir au microscope optique après une coloration caractéristique des cellules A.

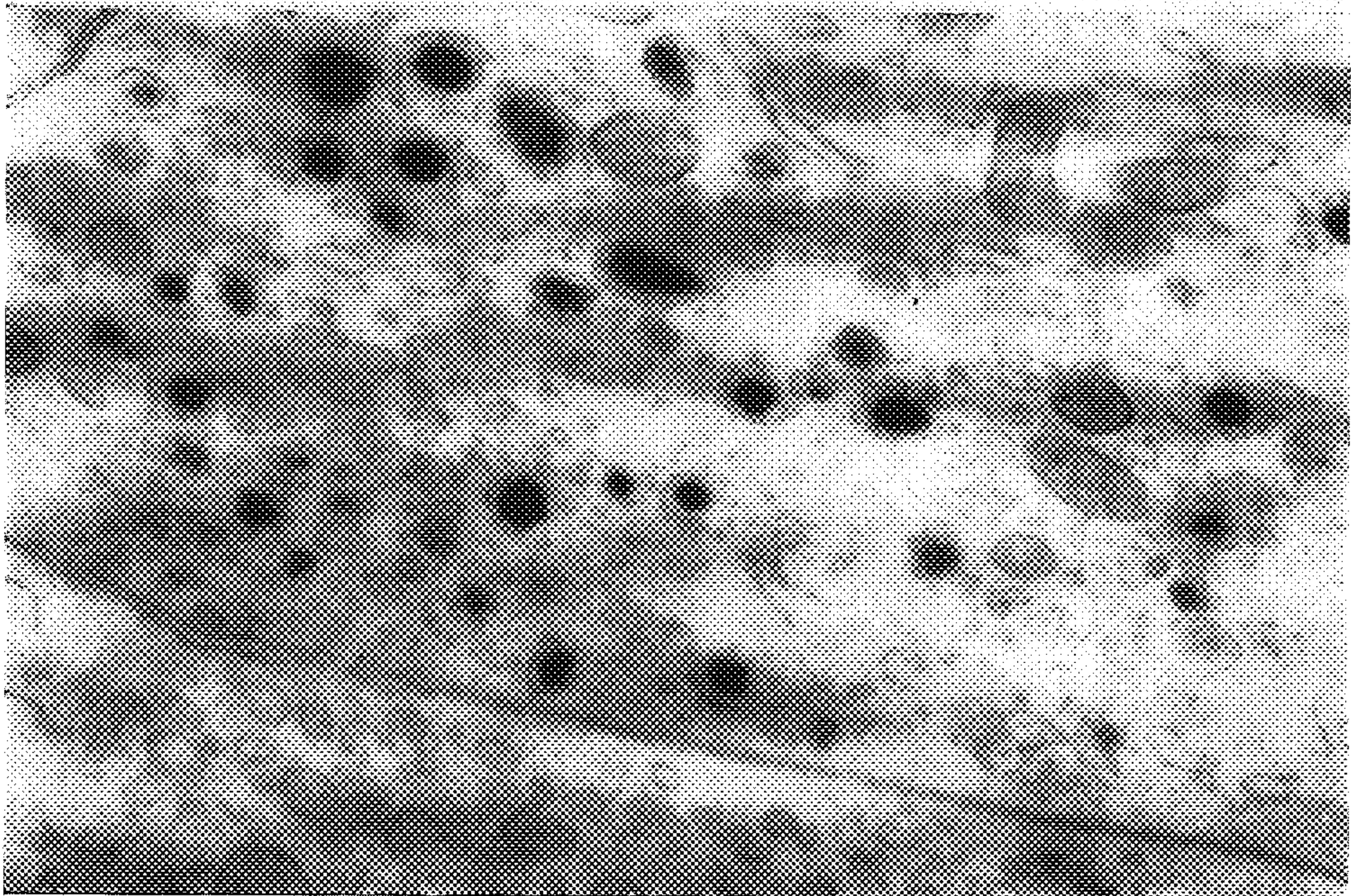
2. *Influence du bourgeon dorsal sur le glycogène hépatique* in vitro. — L'ébauche pancréatique de l'embryon de 3 jours est explantée en culture organotypique selon la méthode de Wolff et Haffen ([3]). Sa taille minuscule ainsi que la difficulté inhérente à la culture des organes très jeunes ne permettraient pas sa survie en culture isolée; nous l'avons cultivée pendant 3 jours en association, soit avec du mésonéphros, soit avec du foie de 6 jours. Le stade de l'explantation varie entre les stades 19 et 21 de Hamburger et Hamilton, les embryons incubés pendant 72 h montrant des différences de développement. L'aspect de l'explant pancréatique est le même, quels que soient le stade de l'explantation et l'organe associé. Il ne manifeste pas de croissance appréciable en 3 jours de culture; il a une structure épithéliale compacte, c'est-à-dire que malgré la présence de quelques lumières rares et petites il n'y a pas de véritables tubules, et que les cellules se groupent au contraire en formations d'aspect insulaire (*fig.* 4).

Explication des figures.

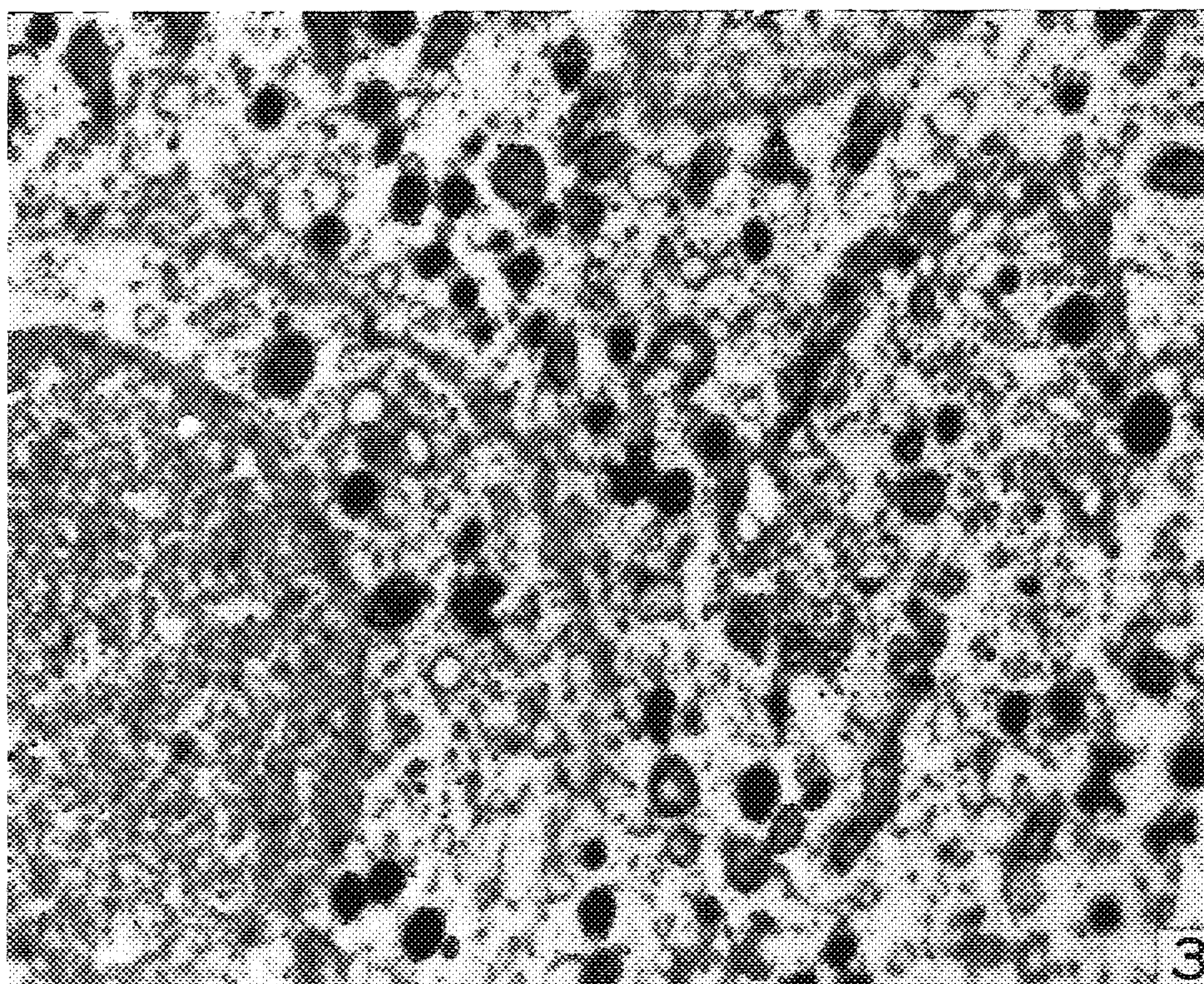
Fig. 1. — Lobe dorsal du pancréas d'un embryon au stade 21 de Hamburger et Hamilton. Remarquer l'appareil de Golgi (G), les corpuscules lipidiques, les grains de sécrétion (S). Fixation au liquide de Palade, inclusion à l'épon. (G × 28 000.)

Fig. 2. — Idem. Détail d'une région contenant de nombreux grains de sécrétion. (G × 44 000.)





2


3


4

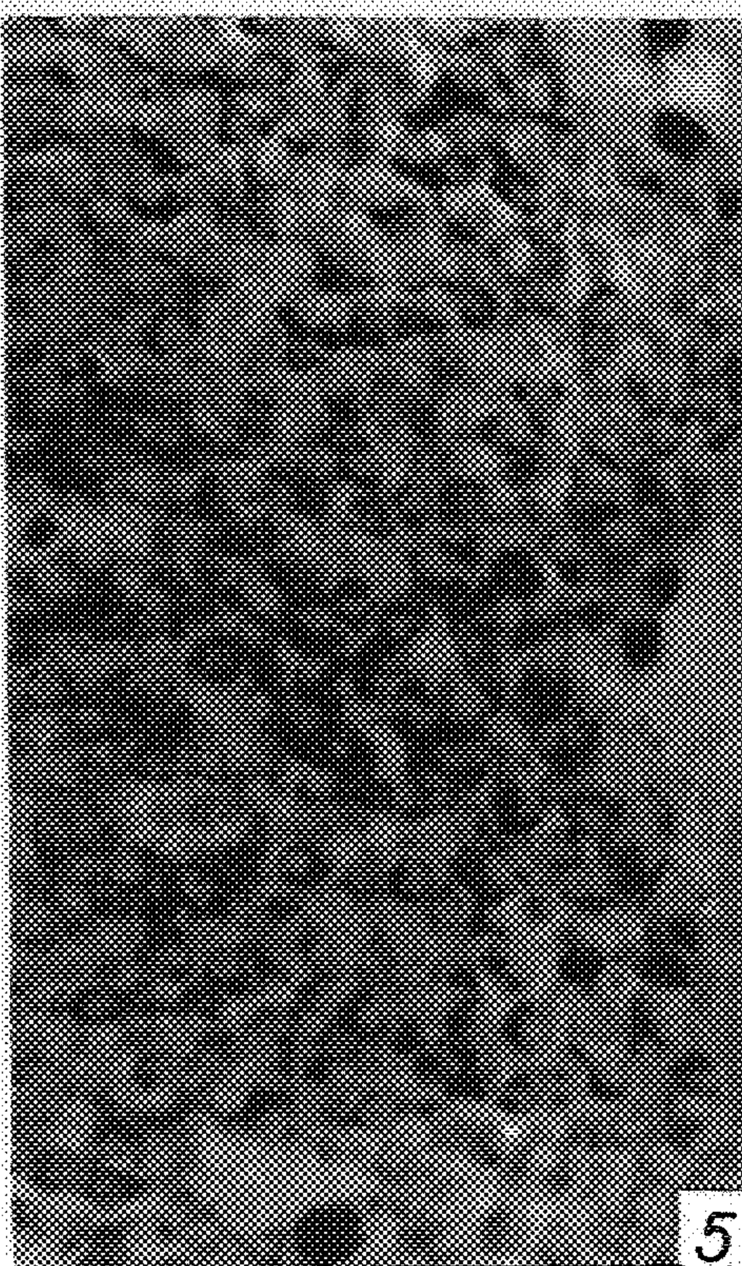

5

Fig. 3. — Cellules A dans le pancréas d'un embryon de 5 jours. Les grains de sécrétion α sont devenus plus abondants et plus volumineux. (G × 11 850.)

Fig. 4. — Association en culture entre du foie de 6 jours (F) et du pancréas de 3 jours (P). L'explant hépatique ne contient pas de glycogène. Gendre, APS. (G × 400.)

Fig. 5. — Explant de foie de 6 jours cultivé seul. Le glycogène s'est accumulé en quantité moyenne correspondant à la catégorie + +. (G × 400.)

Nous avons étudié l'influence du bourgeon dorsal sur la formation du glycogène dans le foie de 6 jours associé en culture. Les témoins sont constitués par du foie de 6 jours cultivé seul et du foie de 6 jours cultivé en parabiose avec du mésonéphros de 6 jours. Les quantités de glycogène formées sont appréciées d'après l'abondance des gouttelettes et leur répartition dans l'explant; d'après ces évaluations les explants sont classés en quatre catégories arbitraires. Nous donnons le nombre d'explants entrant dans chaque catégorie :

	Quantités de glycogène formées.				
	0.	+.	++.	+++.	++++.
Foie seul (11 explants).................	1	2	5	2	1
Foie + mésonéphros (7 explants)........	1	1	1	3	1
Foie + pancréas (9 explants)	8	–	1	–	–

On voit que, sur neuf explants associés au pancréas, huit sont vides de glycogène (*fig.* 4.) encore faut-il noter que, dans le 9e, le glycogène se trouve situé dans une région éloignée de l'explant pancréatique. Au contraire la plupart des explants hépatiques isolés ou associés au mésonéphros ont formé du glycogène (*fig.* 5).

En conclusion, l'ébauche pancréatique dorsale de l'embryon de 3 jours explantée *in vitro* se révèle capable d'inhiber la formation du glycogène dans du foie associé. Cette constatation et la présence de granulations α visibles au microscope électronique dans le bourgeon de 3 jours sont en accord. Il faut donc admettre que, dès la formation du premier bourgeon pancréatique, se différencient des cellules A élaboratrices d'une substance à activité glycolytique.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) F. Dieterlen-Lièvre, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1349.
(2) V. Hamburger et H. L. Hamilton, *J. Morph.*, 88, 1951, p. 49-92.
(3) Et. Wolff et K. Haffen, *Texas Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale, Collège de France, Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Influence de la réserpine sur l'axe hypophyso-cortico-surrénalien, chez le Singe* Macacus sylvanus *L.* Note (*) de M. **Christian Girod**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Singe *Macacus sylvanus* L., la réserpine, qui entraîne une hypertrophie et un hyperfonctionnement du cortex surrénal, provoque des modifications de la cytologie antéhypophysaire. Il se produit une hyperplasie des deux lignées de cellules à granulations érythrosinophiles révélées par la méthode tétrachrome d'Herlant : les cellules ε et les cellules η. Divers arguments conduisent à attribuer aux cellules ε la sécrétion de corticostimuline.

Dans la plupart des recherches relatives aux répercussions d'un traitement par la réserpine sur le système endocrinien, les divers auteurs ont surtout insisté sur les modifications de l'appareil génito-mammaire. Étudiant l'influence de la réserpine sur l'axe hypophyso-cortico-surrénalien, nous avons déjà montré que, d'une part, une injection de cette substance entraîne une éosinopénie sanguine chez le Singe intact, mais pas chez l'animal surrénalectomisé ([1]) et que, d'autre part, la réserpine détermine, après un traitement de 12 jours consécutifs, une hypertrophie surrénalienne avec élargissement marqué de la zone fasciculée du cortex ([2]). Ces observations nous ont conduit à étudier la cytologie du lobe glandulaire de l'hypophyse chez les singes ainsi traités.

Matériel et méthodes d'étude. — Nous avons injecté de la réserpine, à la dose quotidienne de 250 μg par kilogramme de poids corporel, pendant 12 jours, à quatre singes adultes (trois mâles et une femelle) dont le poids variait entre 6 et 7,500 kg. Deux mâles adultes intacts et un mâle adulte surrénalectomisé unilatéralement depuis 8 jours ont servi de témoins. Pour éliminer le facteur « stress » qui, pour Tuchmann-Duplessis ([3]) paraît, chez le Rat, responsable des modifications surrénaliennes après injection de réserpine, les singes témoins ont subi les mêmes manipulations quotidiennes que les singes traités. Vingt-quatre heures après l'arrêt du traitement, les hypophyses ont été prélevées aussitôt après le sacrifice de l'animal; elles ont été fixées à l'obscurité pendant 6 jours dans du milieu de Bouin-Hollande-sublimé; elles ont été coupées en série, horizontalement ou sagittalement, à 3 et 5 μ. Diverses colorations ont été pratiquées sur ces lames : méthode de Cleveland-Volfe, PAS-orange ([4]), bleu alcian-PAS, fuchsine-paraldéhyde selon Gabe-Halmi. Mais nous avons surtout utilisé la méthode tétrachrome d'Herlant au bleu d'alizarine acide ([5]), en tenant compte, pour un grand nombre des préparations exécutées, des légères modifications suggérées par Racadot ([6]).

Résultats. — La méthode d'Herlant révèle dans l'antéhypophyse de tous les singes étudiés six types cellulaires chromophiles. En effet, on reconnaît trois catégories de cellules à granulations « acidophiles » : un premier

groupe comprend, d'une part des cellules à grosses granulations jaune orangé, d'autre part des cellules à grosses granulations érythrosinophiles; le second groupe est représenté par des cellules à fines granulations érythrosinophiles, peu nombreuses, dispersées dans un cytoplasme chromophobe. Par ailleurs, la méthode au bleu d'alizarine acide met en évidence trois sortes de cellules d'apparence « basophile » : les unes colorées en bleu clair, les autres en bleu foncé, les dernières plus ou moins chargées de granulations violettes.

La répartition et le développement relatif des types cellulaires varient notablement suivant qu'il s'agit des singes témoins, des singes traités à la réserpine ou de l'animal surrénalectomisé unilatéralement.

— Chez les singes traités à la réserpine, la modification essentielle, sur les préparations colorées par la méthode d'Herlant, concerne les cellules à granulations acidophiles. On note l'hyperplasie de deux catégories de ces cellules : 1° les cellules à grosses granulations érythrosinophiles (extrêmement rares chez les témoins) sont volumineuses, granuleuses, localisées électivement dans la portion ventrale de la glande, mais aussi bien dans la région médiane que dans les lobes latéraux ([7]); 2° les cellules claires à fines granulations érythrosinophiles, bien reconnaissables seulement par un examen à l'objectif à immersion, sont nombreuses, isolées ou groupées en formations palissadiques en bordure de capillaires, principalement dans la région antérieure et médiane de la *pars distalis*; l'ergastoplasme, qui apparaît en bleu, est très développé; ces caractères indiquent une hyperactivité de ces cellules. Quant aux cellules à granulations jaune orangé, elles présentent également des signes d'activation (mais très variables d'une cellule à l'autre) : dégranulation, hypertrophie de l'appareil de Golgi.

— Chez le singe surrénalectomisé unilatéralement, il ne s'est produit aucun développement des cellules à grosses granulations érythrosinophiles; par contre, les cellules claires à fines granulations érythrosinophiles sont bien plus nombreuses que chez les témoins; elles présentent également des signes cytologiques d'hyperactivité.

Interprétation. — Ainsi la réserpine provoque l'hyperplasie d'une catégorie cellulaire qui, chez les témoins et chez l'animal surrénalectomisé unilatéralement, est extrêmement réduite : les cellules à grosses granulations érythrosinophiles. Mais la réserpine déclenche aussi le développement d'une catégorie cellulaire normalement représentée : les cellules claires à fines granulations érythrosinophiles. De même nous avons vu que ces cellules sont, par rapport à leur fréquence chez les témoins, plus nombreuses après l'ablation d'une surrénale; or cette intervention, nous l'avons vérifié, a entraîné une hypertrophie de la surrénale restante. Ces constatations posent à la fois un problème de terminologie et un problème de signification fonctionnelle des types cellulaires envisagés. En adoptant la nomenclature de Romeis, reprise et modifiée par Herlant, les cellules à

grosses granulations jaune orangé peuvent être appelées cellules α. La dégranulation plus ou moins marquée de ces éléments, auxquels on attribue l'élaboration de l'hormone somatotrope, ne semble pas un phénomène spécifique, car « de nombreuses circonstances peuvent l'occasionner » ([8]). Les cellules à grosses granulations érythrosinophiles doivent être désignées, comme Herlant le précise récemment ([9]), sous le nom de cellules η; c'est à ces cellules qu'il convient de rattacher la sécrétion de prolactine; il n'est pas étonnant de les voir apparaître chez le Singe sous l'effet du traitement par la réserpine dont on connaît l'action galactogène [*cf.* bibliographie *in* ([7])]. Les cellules claires à fines granulations érythrosinophiles sont, dans cette terminologie, des cellules ε. Chez les singes traités par la réserpine, le développement de cette lignée, qui existe chez les témoins et qui s'hypertrophie après surrénalectomie unilatérale, est à rapprocher de l'hypertrophie et de l'hyperfonctionnement du cortex surrénal; on peut donc lui attribuer la sécrétion de corticostimuline. D'ailleurs, ce sont des cellules de ce type, mais de signification alors mal élucidée, qui apparaissent après traitement par l'amphénone chez le Chat impubère; de fait, sous l'effet de cette drogue, le poids des surrénales triple en 8 jours chez cet animal ([10]). Il convient de rapprocher aussi de ce type les éléments qui prolifèrent dans l'antéhypophyse de rats traités par la métopirone ([11]) et qui contiennent quelques granulations érythrosinophiles révélées par la méthode tétrachrome d'Herlant ([12]).

Quant aux cellules d'apparence « basophile » lors de la coloration tétrachrome, et qui correspondent aux éléments gonadotropes (cellules β bleu clair, cellules γ à granulations violettes) ou thyrotropes (cellules δ bleu foncé), elles ne présentent pas, dans nos expériences, de modifications bien caractéristiques.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) C. Girod et S. Slimane-Taleb, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1158-1161.
(2) C. Girod, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1628-1630 (bibliographie).
(3) H. Tuchmann-Duplessis, *Presse Méd.*, 64, 1956, p. 2189-2192.
(4) Peridoc-Acid-Schiff et contre-coloration à l'orange G.
(5) M. Herlant, *Bull. Micr. appl.*, 10, 1960, p. 37-44.
(6) J. Racadot, *Bull. Micr. appl.*, 12, 1962, p. 16-20.
(7) C. Girod, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 845-846 (bibliographie). Dans cette publication, nous avions désigné sous le nom de cellules ε ces cellules à grosses granulations érythrosinophiles et nous leur avions attribué, à la suite de divers auteurs, l'élaboration de prolactine.
(8) J. Racadot, 1er *Cong. Europ. Anat.* (*Anat. Anz. Ergbd.*), 109, 1960-1961, p. 604-608.
(9) M. Herlant, *Actualités Endocrinologiques*, 3e série, Expansion Éd., Paris, 1962, p. 5-16.
(10) J. Racadot et M. Herlant, *Ann. Endocrinol.*, 21, 1960, p. 828-836.
(11) C. Bugnon, *Path.-Biol.*, 9, 1961, p. 113-116.
(12) C. Bugnon, *Titres et Travaux*, 1962, p. 53.

(*Laboratoire d'Histologie et Embryologie,*
Faculté de Médecine et de Pharmacie, 8, *avenue Rockefeller, Lyon.*)

BIOLOGIE. — *Utilisation des Algues brunes unicellulaires pour l'élevage des Rotifères.* Note (*) de M. **Roger Pourriot**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Sept élevages nouveaux de Rotifères appartenant aux genres *Gastropus, Epiphanes Synchæta, Polyarthra, Keratella* ont été réalisés à partir de deux cultures cloniques d'Algues brunes : *Synura* sp. et *Cryptomonas curvata*. L'éventail alimentaire présente une étendue différente selon les espèces.

Les relations trophiques des Rotifères du plancton d'eau douce retiennent actuellement de plus en plus l'attention des limnologistes. Plusieurs méthodes de travail peuvent être employées pour aborder ce problème : étude des fluctuations des populations des biocénoses, analyse du contenu du tube digestif des animaux, expérimentation au laboratoire. Cette dernière est nécessaire pour contrôler et expliciter les observations faites dans les collections d'eau naturelles.

Nous avons pu réussir l'élevage d'espèces qui, à notre connaissance, n'avaient jamais été réalisé. Il nous paraît donc utile de donner succinctement les résultats acquis ces dernières années au laboratoire à ce sujet.

Afin de préciser les préférences alimentaires d'espèces rotifériennes planctoniques, nous avons cherché à obtenir des élevages permanents à partir de cultures cloniques d'Algues brunes unicellulaires dulçaquicoles. Chacune des souches de métazoaires est issue d'une seule femelle amictique isolée à la pipette. Sauf indications contraires, les élevages sont maintenus à une température d'environ 20°C.

Deux souches d'Algues brunes ont été utilisées : une Chrysophycée et une Cryptomonadine, toutes deux provenant de l'Algothèque de l'Université de Cambridge; ce sont :

— *Synura* sp. (souche n° 970/2); milieu de culture : $Ca(NO_3)_2$, 40 mg; KNO_3, 100 mg; $MgSO_4$, 30 mg; HK_2PO_4, 40 mg; Fe_2Cl_6, Codex, 1 goutte; extrait de *Sphagnum*, 10 ml; extrait de terre, 10 ml; H_2O bidistillée, 1000 ml;

— *Cryptomonas curvata* Ehrbg. (souche n° 37, déterminée spécifiquement par nos soins); milieu de culture : $Ca(NO_3)_2$, 100 mg; KNO_3, 100 mg; $MgSO_4$, 30 mg; HK_2PO_4, 40 mg; Fe_2Cl_6, Codex, 1 goutte; extrait de *Sphagnum*, 7,5 ml; extrait de terre, 50 ml; H_2O bidistillée, 1 000 ml.

Les cultures d'Algues ne sont pas bactériologiquement pures, les élevages non plus, par conséquent. Cependant des expériences dont la relation déborderait le cadre de cet exposé nous ont prouvé que les seules Bactéries présentes se révèlaient inaptes à assurer la subsistance des Rotifères expérimentés.

Les techniques d'élevage sont celles habituellement employées; nous nous sommes inspirés pour les milieux de ceux de culture d'Algues légèrement modifiés : $Ca(NO_3)_2$, 13 mg; KNO_3, 33 mg; $MgSO_4$, 10 mg, HK_2PO_4,

13 mg; extrait de *Sphagnum*, 50 ml; H_2O bidistillée, 1 000 ml, pour les élevages sur *Synura*; $Ca(NO_3)_2$, 25 mg; KNO_3, 25 mg; $MgSO_4$, 7,5 mg; HK_2PO_4, 10 mg; extrait de terre, 100 ml; H_2O bidistillée, 1 000 ml, pour les élevages sur *Cryptomonas* (sauf cas spécial précisé). Ces extraits, d'origine organique mais peu putrescibles, sont nécessaires aux Algues mixotrophes et bénéfiques aux animaux.

Les *Synura* se sont avérées être une bonne nourriture pour une seule espèce de Ploïme :

— *Gastropus hyptopus* (Ehrenberg) dont nous entretenons deux clones sur cette Chrysophycée coloniale depuis le 19 mars 1962.

Il semble qu'il y ait là un cas de spécificité alimentaire assez marqué; *G. hyptopus* n'a accepté aucune des autres Algues mises à sa disposition (Protococcales, Volvocales, Eugléniens, Cryptomonadines).

Par contre, parmi les Rotifères planctoniques les plus communs, aucun ne semble utiliser cette Algue avec profit. Des tentatives d'élevage d'une espèce voisine de la précédente (*Gastropus stylifer* Imhof) n'ont pas abouti.

Les *Cryptomonas* constituent une nourriture favorable à de plus nombreuses espèces; les unes acceptent d'autres Algues mais montrent un coefficient de reproduction plus élevé avec les *Cryptomonas.*

— *Rhinoglena frontalis* Ehrbg., milieu d'élevage : extrait de terre dilué au 1/2. Quinze femelles amictiques nourries de *Cryptomonas* ont donné naissance en 7 jours à 1 929 descendants, alors que le témoin sur *Chlorella pyrenoidosa* Chick n'en n'a fourni que 813. Deux souches élevées depuis février 1961.

— *Epiphanes brachionus* (Ehrbg.) accepte également *Hæmotococcus pluvialis* Flotow. et *Phacus pyrum* (Ehrbg.) Stein; élevé depuis février 1962.

Les espèces suivantes, au contraire, n'ont pu être conservées qu'à l'aide des seuls *Cryptomonas* :

— *Polyarthra dolichoptera* Idelson; élevée à 10-12° depuis janvier 1962;

— *Synchæta tremula* (O. F. Müller); élevée à 10-12° depuis mars 1962;

— *Synchæta oblonga* Ehrenberg; élevée à 10-12° depuis mars 1962;

— *Synchæta pectinata* Ehrenberg; élevée à 10-12° depuis octobre 1962.

Bien que la possibilité d'ingestion d'éléments figurés de petite taille ait été reconnue chez cette espèce, la structure du mastax et le contenu stomacal vu par quelques auteurs laissaient prévoir plutôt une nourriture constituée d'assez grosses proies, telles que des *Keratella*; l'absorption de ces dernières ne nous semble pas un fait coutumier; mises en présence de *Keratella cochlearis*, les *Synchæta* ne s'y sont pas attaquées.

La façon d'avaler les Flagellés projetés au niveau de l'ouverture buccale semble à peu près identique chez *Polyarthra dolichoptera* et *Synchæta tremula*; saisie par la pince que forment les rami, la proie est expédiée en entier dans l'œsophage par un mouvement très rapide du mastax.

Des essais de nutrition dans les mêmes conditions d'autres espèces de *Polyarthra* — *P. remata* Skorikov, *P. major* Burckhardt, *P. euryptera* Wierzejski — ont échoué.

A côté des Synchætidés capables d'engloutir des proies plus volumineuses, deux autres espèces réputées s'alimenter de nannoplancton ont absorbé les *Cryptomonas* :

— *Kellicottia longispina* (Kellicott). Bien que l'ingestion des Flagellés bruns ait été constatée ainsi que la ponte de quelques œufs, il n'a pas été possible de maintenir cette espèce plus d'un mois.

— *Keratella cochlearis* (Gosse). Une souche de l'espèce type est élevée depuis le 20 avril 1962.

Ces derniers résultats s'inscrivent en faux contre l'opinion généralement admise que ces Rotifères planctoniques se nourrissent exclusivement de particules inférieures à 10 μ; les *Cryptomonas* utilisés mesurent en moyenne 16 × 48 μ; leur présence dans le tube digestif des *Kellicottia* et des *Keratella* a été observée sans aucun doute. Chez *K. cochlearis* ce fait s'explique par la manière dont ces Rotifères ingèrent les Flagellés; ces derniers ne peuvent s'échapper que par une brusque détente de leur fouet; happé par celui-ci lors de son apport à la bouche du Rotifère par le jeu conjugué de la nage et des courants ciliaires, le Flagellé est attaqué par les dents du mastax; l'Algue se déforme, sa membrane éclate et les débris saisis par les dents des unci sont absorbés.

De ce qui précède, il apparaît donc qu'une même espèce algale définie peut assurer la subsistance de Rotifères présentant des types de mastax spécialisés dans des sens différents.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) P. DE BEAUCHAMP, *Arch. Zool. Exp. Gen.*, 10, n° 1, 1909, 140 pages.
(2) W. T. EDMONDSON, *Trans. Amer. Microsc. Soc.*, 76, n° 3, 1957, p. 225-245.
(3) L. A. ERMAN, *Bull. Soc. Mosc. Explor. Nat.*, Sect Biol., 67, n° 4, 1962, p. 32-47 (en russe).
(4) B. PEJLER, *Kungl. Svenska Vetens Handl.*, 6, n° 5, 1957, p. 3-66.
(5) R. POURRIOT, *Hydrobiol.*, 11, nos 3-4, 1957, p. 189-197.
(6) A. REMANE, *Zool. Anzeiger*, 100, nos 11-12, 1932, p. 126-132.

(Centre de Recherches hydrobiologiques de Gif-sur-Yvette.)

BIOLOGIE. — *Description et analyse expérimentale d'un type d'intersexualité chez l'Oniscoïde* Armadillidium vulgare *Latr.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Legrand** et **Pierre Juchault**, transmise par M. Albert Vandel.

De rares individus sont des ♂ dont les glandes androgènes, anormales, ne permettent qu'une différenciation externe partielle, réfractaire à l'action d'une glande androgène normale. Or l'implantation de la glande anormale chez une ♀ induit une masculinisation complète. Ainsi le soma de ces intersexués ne peut être considéré comme neutre : il doit réagir à l'hormone ♂ en fonction de sa constitution génétique anormale. Cette constatation peut être étendue aux Crustacés et Vertébrés gynandromorphes.

Dans un lot de 150 individus d'*Armadillidium vulgare* récoltés à Niort (Deux-Sèvres) par J.-P. Mocquard nous avons trouvé deux individus répondant à une intersexualité de type tout à fait particulier. Ces individus sont ♀ par l'existence d'ouvertures génitales, par l'état des péréiopodes et de la coloration marbrée; ils sont ♂ par la différenciation en appareil copulateur des deux premières paires de pléopodes : les endopodites de la première paire sont bien différenciés et sont coaptés avec une apophyse génitale. Ces individus peuvent présenter un marsupium formé par des oostégites plus ou moins complets. Il n'y a jamais de ponte. Les deux gonades sont en effet des testicules typiques avec trois utricules bien développés, une vésicule séminale, et un canal déférent aboutissant à l'apophyse génitale. Un très fin filament correspondant à un oviducte part de la vésicule séminale pour aboutir à l'orifice ♀. A l'extrémité de chaque utricule se trouve une glande androgène anormale se présentant sous la forme d'une volumineuse masse multilobée dont la longueur peut atteindre 2 à 3 mm et la largeur 700 μ. Sa structure histologique est très aberrante : comportant deux types cellulaires extrêmes,

— de petites cellules rondes, de 9 μ de diamètre, à gros noyau occupant presque toute la cellule;

— d'énormes cellules, pouvant atteindre 80 μ de diamètre, paraissant provenir de l'accroissement de cellules plus petites, dont le noyau se divise plusieurs fois par amitose, sans cytodiérèse consécutive. Une membrane conjonctive, présentant quelques noyaux pariétaux de 8 à 9 μ de long sur 2 à 3 μ de large, enveloppe les différents lobes de ce tissu.

Ces individus se présentent donc comme des ♂ à glande androgène anormale dont la différenciation mâle externe n'est que partielle.

Un individu de ce type a été également observé dans une population d'*Armadillidium vulgare* de Sainte-Maxime (Var). Nous en avons également trouvé un autre dans une population des environs de Poitiers. Il importe de préciser que chez tous ces individus cette intersexualité est durable : la différenciation mâle ne se complète pas au cours de la vie.

Analyse expérimentale. — Afin de voir si le développement incomplet des caractères sexuels secondaires était dû à une sécrétion insuffisante d'hormone ♂, nous avons implanté chez deux individus intersexués deux glandes androgènes prélevées chez des ♂ normaux. Ces individus ont mué deux fois après l'opération, respectivement en 110 et 137 jours d'implantation : les péréiopodes, les trois dernières paires de pléopodes et la coloration ont conservé l'aspect ♀. Un individu a été sacrifié et examiné en coupes sériées; le greffon est encore bien vivant et n'est donc pas responsable de l'inachèvement de la différenciation mâle. Ce résultat est tout à fait comparable à celui qu'a obtenu Mme Charniaux-Cotton [1] avec des *Orchestia gammarella* intersexués.

Cette étude expérimentale a été complétée par l'implantation chez des ♀ de glandes androgènes anormales prélevées chez ces *Armadillidium* intersexués. Deux ♀ ayant reçu une implantation, l'une d'une seule glande, l'autre d'une demi-glande, ont présenté dès la deuxième mue post-opératoire une *masculinisation complète* des péréiopodes et des pléopodes.

Discussion. — 1. La différenciation des oostégites étant, chez les Péracarides, sous contrôle ovarien, ainsi que l'a démontré Mme Charniaux-Cotton chez *Orchestia gammarella* [2] et l'un de nous chez *Armadillidium vulgare* [3], en l'absence d'ovaire il est permis de penser que c'est la glande androgène anormale qui est responsable de l'apparition des oostégites. Ce résultat serait conforme à celui qu'a observé Mme Charniaux-Cotton chez les *Orchestia gammarella* intersexués [1]. Des implantations de glandes androgènes anormales chez des ♂ sont actuellement en cours.

2. La masculinisation totale des ♀ implantées à l'aide de cette glande montre qu'elle sécrète, par ailleurs, une hormone masculinisante comparable à celle que produit une glande androgène normale. On peut donc penser, soit à la sécrétion d'une seule hormone, à action ambosexuelle, soit à deux hormones distinctes : l'une, masculinisante, sécrétée par les cellules androgènes d'aspect et de taille normaux, l'autre féminisante, sécrétée par les grandes cellules anormales. L'intrication de ces deux éléments rend difficile une implantation sélective.

3. Malgré la sécrétion d'une hormone masculinisante, la différenciation mâle reste incomplète pendant toute la vie de l'animal. Ce fait est confirmé par l'absence de réaction à l'implantation d'une glande androgène prélevée chez un ♂ normal. On peut déduire de ce résultat une conclusion importante : du fait que chez les Isopodes les hormones ♂ et ♀ ne sont nullement antagonistes, car elles coexistent chez les hermaphrodites Rhyscotidés par exemple, en agissant chacune sur des territoires particuliers (oostégites par l'hormone ♀, péréiopodes et pléopodes pour l'hormone ♂), on ne peut donc pas, contrairement à l'opinion courante, considérer ici le soma comme un terrain neutre : sa différenciation mâle partielle ne peut provenir que d'une réaction particulière à l'hormone ♂, découlant de sa constitution

génotypique qui est certainement anormale. Cette explication pourrait être valable dans les cas de gynandromorphisme connus chez les Crustacés — et chez les Vertébrés — et serait en mesure de faire comprendre la coexistence de territoires répondant les uns à l'hormone ♂ et les autres plus ou moins réfractaires à son action.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1665.

(2) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1487.

(3) J.-J. Legrand, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1083.

(Laboratoire de Biologie animale de Poitiers.)

BIOLOGIE MARINE. — *Métamorphose de la cypris ♀ du Rhizocéphale* Drepanorchis neglecta *Fraysse*. Note (*) de M. ANDRÉ VEILLET, présentée par M. Louis Fage.

Drepanorchis neglecta est assez commun sur les côtes de France où il parasite plusieurs espèces d'Inachinés. Placé initialement par Fraysse [1] dans le genre *Sacculina*, il en a été séparé en 1927 par Boschma [2] car, si dans les deux genres, le mésentère part du pédoncule, il s'étend jusqu'à l'ouverture palléale chez *Sacculina*, tandis qu'il se termine dans un cul-de-sac de la cavité palléale, un peu avant l'ouverture du manteau, chez *Drepanorchis*. De plus, les « pseudotesticules », plus ou moins rectilignes et courts chez *Sacculina*, sont incurvés et beaucoup plus longs chez *Drepanorchis*. Étant donné ces différences minimes et aussi le fait que le genre *Sacculina* parasite des Brachyrhynques tandis que *Drepanorchis* vit sur des Oxyrhynques, on pouvait se demander si la métamorphose de la cypris diffère dans les deux genres.

Le développement larvaire a été obtenu à la Station biologique de Roscoff à partir des parasites de *Macropodia rostrata* L., en septembre 1961. Nous avons utilisé de l'alcool cétylique pour empêcher les larves de coller à la surface, comme le conseille Yanagimachi [3].

Les trois stades nauplius ne se distinguent des stades homologues de *Sacculina carcini* que par l'absence d'une cinquième soie sur les antennes et par leur teinte plus claire. Les cypris ressemblent beaucoup à celles de *Sacculina carcini*; cependant, un petit appendice en forme de croissant ou d'ergot, porté par l'article terminal de l'antenne, est plus développé chez *Drepanorchis*.

La cypris ne se fixe pas à la base des soies des appendices ou du céphalothorax, mais sur les parois de la cavité branchiale. On la rencontre, soit à la base des branchies, ou entre leurs lamelles, soit sur la face nue de l'hypoderme interne du branchiostégite, soit surtout dans la rainure interne qui longe le bord du branchiostégite. Dans cette cavité branchiale, nettoyée par l'épipodite du maxillipède postérieur, il semble bien que la cypris ne se fixe que là où l'épipodite ne peut l'atteindre.

La cypris se fixe inclinée sur le support; son plan de symétrie n'est pas toujours perpendiculaire à ce dernier. La sécrétion des glandes cémentaires fixe l'extrémité des antennes; l'une d'elles est légèrement allongée, tandis que l'autre, repliée et croisée sur la première, forme, avec le support, un angle plus grand. Aussitôt après la fixation, la cypris s'immobilise. La masse musculaire thoracique n'est pas éjectée comme chez *Sacculina*. Une première mue se prépare, qui isole en un sac tout l'intérieur de la cypris du contenu des antennes, de la musculature thoracique et des

appendices; ce sac est plus volumineux et plus aplati que chez *Sacculina*, et il reste toujours enveloppé par la carapace de la cypris. Une deuxième mue s'accompagne de l'apparition progressive de la canule, de la pointe vers la base, juste en face et dans l'axe de l'antenne repliée. Cette canule, tronquée en biseau, est beaucoup plus large à sa base et plus courte que celle de la Sacculine; elle se dirige entre les antennes, vers l'hypoderme de l'hôte qu'elle transperce à peine. Séparée par une troisième mue, la masse larvaire, animée d'un mouvement amiboïde très lent, passe d'un

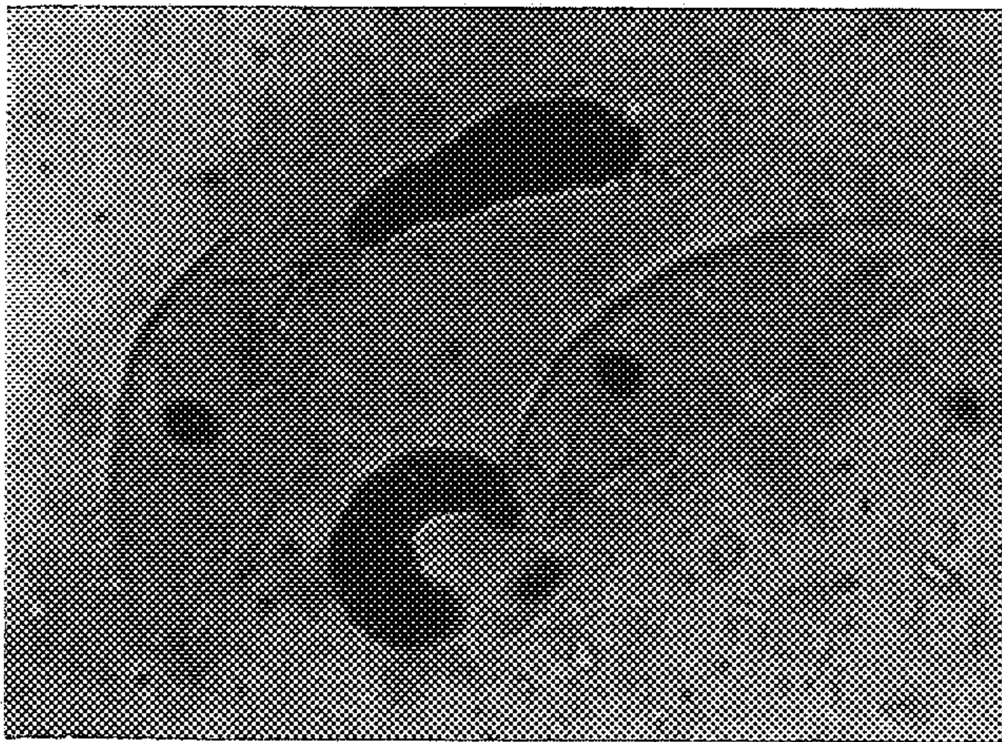


Fig. 1. — Deux cypris de *Drepanorchis neglecta*, six jours après la fixation. La masse embryonnaire inoculée paraît noire sur le cliché (coloration au carmin acétique).

bloc par la canule (*fig.* 1) et émigre à l'intérieur de l'hôte, entourée bientôt par de très nombreux amibocytes. L'œil reste dans la carapace vide de la cypris. A 18°C, le parasite s'inocule six jours après la fixation. Le parasite interne se retrouve entre les lobules hépatiques au bout de quelques semaines.

En conclusion, les cellules embryonnaires de la cypris ne s'inoculent pas une à une comme on le croyait jusqu'à maintenant. La masse embryonnaire s'injecte en entier et chemine par les lacunes sanguines. Enfin, bien que *Sacculina carcini* et *Drepanorchis neglecta* soient très voisins à l'état larvaire et à l'état adulte, ils se distinguent très nettement par leur métamorphose. La fixation à la base des soies chez *Sacculina carcini* prouve que cette espèce est beaucoup plus évoluée.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) *Arb. Zool. Zoot. Inst. Würzburg*, 4, 1878.

(2) *Zool. Jahrb., Syst.*, 54, 1927.

(3) *Crustaceana*, 2, 1961, p. 37-39.

(*Institut de Biologie de la Faculté des Sciences de Nancy.*)

BIOLOGIE MARINE. — *Sur l'évolution de la crise mitotique épithéliale chez* Leander serratus (*Pennant*) *Crustacé Décapode.* Note de Mlle **Catherine Tchernigovtzeff**, présentée par M. Louis Fage.

Dans une Note précédente [1], j'ai signalé, pour la première fois chez un Crustacé, l'existence d'une période du cycle d'intermue au cours de laquelle s'effectuent les mitoses épithéliales, et déterminé, par rapport aux stades d'intermue, l'étendue de cette période chez *Leander serratus*. Ces premiers résultats avaient été obtenus à partir d'animaux normaux fixés sans traitement préalable : les taux mitotiques alors observés, entachés d'une très grande variabilité, n'autorisaient aucune représentation de l'évolution du phénomène à l'intérieur de ses limites dans le cycle d'intermue.

J'ai repris cette étude en soumettant les animaux à l'action d'une substance mitoclasique, la colchicine, un certain temps avant la fixation. La colchicine était administrée aux crevettes en injection intracardiaque à raison de 3,2 mg par kilogramme d'animal. Les injections étaient faites à 19 h et les animaux fixés le lendemain à 7 h, soit 12 h après l'injection. Une centaine d'individus ont été ainsi traités.

Comme dans le travail précédent, les fragments d'épithélium ont été découpés dans l'aire gastrique et colorés *in toto*. Les mitoses ont été dénombrées à l'aide d'une cellule de Bazin, sur une surface totale d'environ 2 mm² pour chaque crevette. Les taux mitotiques sont exprimés en nombre de mitoses par millimètre carré d'épithélium.

Résultats. — Après 12 h d'action de la colchicine, j'ai obtenu des taux mitotiques six à huit fois supérieurs en moyenne à ceux qui avaient été observés chez les crevettes non traitées; les dispersions de ces taux présentent des coefficients de variation relative bien moindres pour les stades centraux de la période de mitoses. C'est en D_0 avancé que la différence est la plus accentuée : alors que pour les comptages faits sans colchicine, le coefficient de variation relative est de 70 %, il est réduit à 20 % 12 h après l'injection.

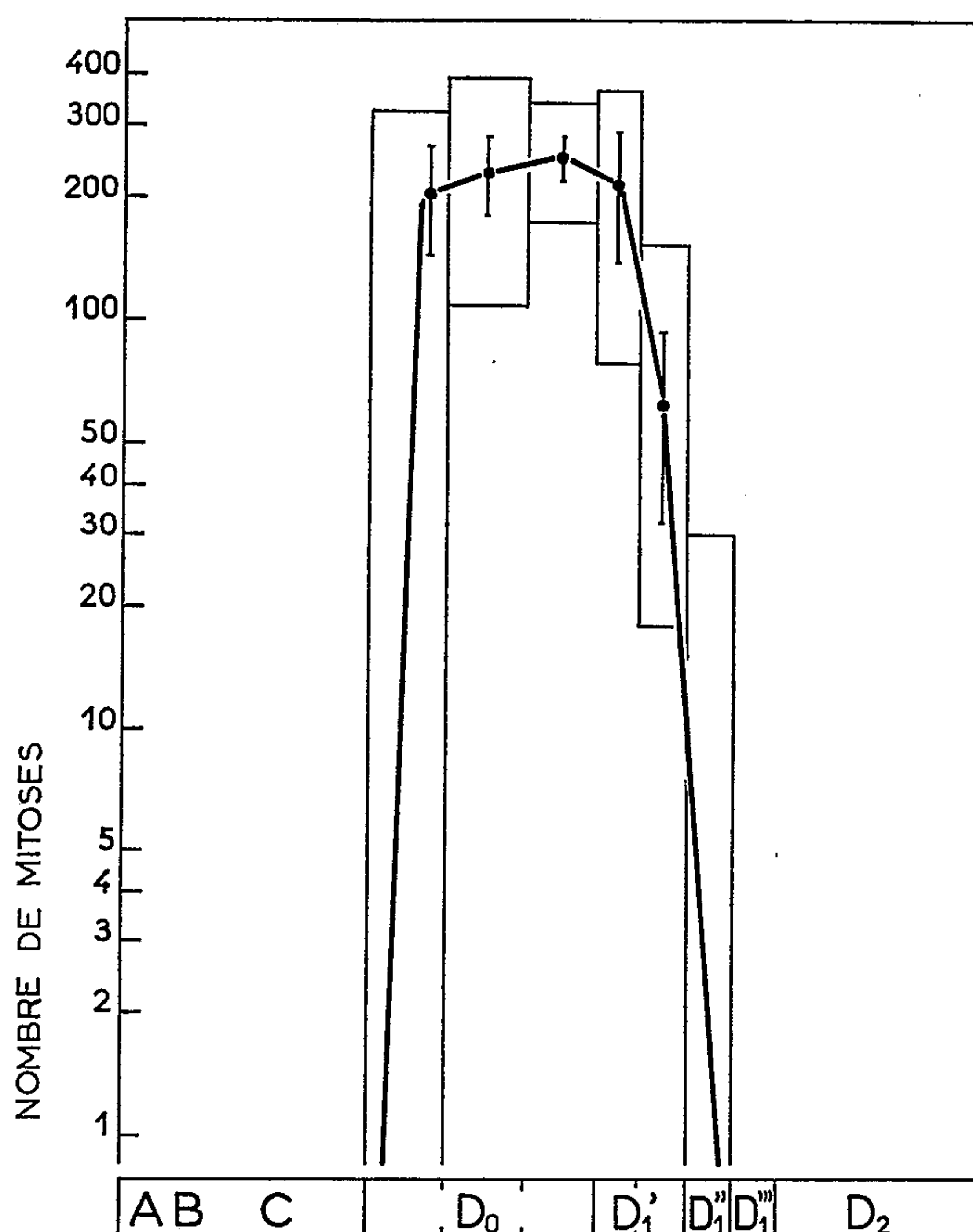
Dans ces conditions, il est maintenant possible de donner, chez *Leander serratus*, un schéma de l'évolution générale de la crise mitotique épithéliale, analysée par tranches de 12 h :

1° au début de D_0, c'est-à-dire lorsque l'épithélium n'est encore que très peu écarté de la cuticule, les mitoses se déclenchent et les taux atteignent rapidement des valeurs élevées : sur 25 individus examinés en début de D_0, 10 n'ont aucune mitose, 6 ont de 10 à 60 mit./mm² et les neuf autres présentent des taux de 120 à 320 mit./mm²;

2° de D_0 moyen jusqu'en début de D'_1 (pendant 3 à 4 jours pour les animaux utilisés qui ont une intermue de 15 jours environ) les taux se maintiennent près de 250 mit./mm² : 228 ± 49 en D_0 moyen; 249 ± 30

en D_0 avancé; 216 ± 78 en début de D'_1 (les limites de sécurité des moyennes sont données avec une probabilité de 95 %);

3° entre le début de D'_1 et D'_1 plus avancé, on assiste à une baisse très nette des taux mitotiques qui passent de 216 ± 78 à 63 ± 31. Cette différence correspond à une diminution assez rapide des mitoses, car, chez les animaux utilisés, il se passe à peine 24 h entre ces deux étapes du stade D'_1;



Évolution de la crise mitotique épithéliale chez *Leander serratus*. Les taux mitotiques sont figurés en ordonnée selon une échelle logarithmique; en abscisse, le cycle d'intermue représenté avec les durées relatives des stades. Les aires rectangulaires indiquent l'étendue de la distribution des taux mitotiques obtenus aux stades correspondants.

4° la crise mitotique se termine en D''_1 : la moitié des animaux examinés ne présentent plus aucune mitose et les taux sont très faibles chez les autres (3 à 30 mit./mm²).

On peut remarquer que la colchicine aurait pu mettre en évidence des mitoses à des stades où, dans les conditions normales, elles n'auraient pas été vues parce que très rares : les limites précédemment indiquées ([1]) pour la période de mitoses sont toutefois confirmées.

La courbe (*fig.* 1) représente l'évolution de l'activité mitotique épithéliale au cours de la période de mitoses : elle indique des taux mitotiques

moyens pour des intervalles de 12 h. Les moyennes obtenues aux stades centraux de la période de mitoses, et pour les individus ayant présenté des taux supérieurs à 100 mit./mm² en début de D_0, sont indiquées avec leurs limites de sécurité (sécurité de 95 %).

En résumé, l'utilisation de la colchicine m'a permis de connaître l'évolution de la crise mitotique épithéliale chez *Leander serratus* : cette crise se déclenche au début de D_0 et persiste tout au long de ce stade avec son intensité maximale jusqu'en début de D_1' ; elle s'atténue à partir du début de D_1' et se termine en D_1''. Si la crise mitotique s'étale sur le stade D_0 et la plus grande partie du stade D_1, elle a son plein développement principalement en D_0, le stade D_1 marque surtout son déclin.

(1) C. TCHERNIGOVTZEFF, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 600.

(*Station Biologique de Roscoff* et *Institut Océanographique, Paris.*)

GÉNÉTIQUE. — *Syndrome polydysspondylique par translocation* 14-15 *et dyschondrostéose chez un même sujet. Ségrégation familiale* ([1]). Note ([*]) de MM. **Jean de Grouchy, Jean-Claude Mlynarski, Pierre Maroteaux, Maurice Lamy, Gabriel Deshaies, C. Benichou** et **Charles Salmon**, présentée par M. Robert Debré.

Chez une malade atteinte d'un syndrome polymalformatif, il a été possible de faire la part d'une dyschondrostéose héritée de son père, et d'un syndrome polydysspondylique par translocation 14-15 hérité de sa mère.

La première translocation chromosomique décrite chez l'Homme par Turpin, Lejeune, Lafourcade et Gautier ([2]), était associée à un syndrome polymalformatif de la colonne vertébrale qu'ils dénommèrent polydysspondylie. Cette translation (21-22/13-15) fut à nouveau observée en association avec un retard psychomoteur ([3]). Des translocations 21-22 et 21/13-15 furent également décrites chez des mongoliens et dans leur famille [*voir* ([4]), p. revue]. Enfin, la translocation entre deux chromosomes 13-15 fut décrite par Lejeune, Turpin et Decourt ([5]) dans un cas de syndrome de Klinefelter, puis par Walker et Harris ([6]) chez onze membres d'une même famille, répartis en trois générations, et sans manifestation clinique notable. Des translocations entre chromosomes non acrocentriques sont également connues [([7]), ([8])].

La présente observation concerne une malade âgée de 21 ans atteinte d'un syndrome polydysspondylique par translocation 14-15 hérité de sa mère et d'une dyschondrostéose, héritée de son père.

Observations cliniques. — 1. *La malade*. — *a*. Le syndrome polydysspondylique est objectivé par :

— un bloc cervical C_2C_3;

— des anomalies costales : absence de la première côte, hypertrophie des apophyses costiformes des dernières vertèbres lombaires;

— une réduction des dimensions transversales des corps vertébraux des premières vertèbres dorsales;

— un *spina bifida oculta* de L_3.

b. La dyschondrostéose est caractérisée par un raccourcissement du segment moyen des membres avec incurvation du radius et subluxation postérieure de la tête cubitale. La malade mesure 1,47 m.

c. Elle souffre, en outre, des troubles du comportement avec inadaptation sociale, d'une débilité mentale (Q. I. = 63 à 71 selon les tests), et d'un syndrome de Klippel-Trenaunay.

Explication des figures.

Fig. 1. — Caryotype d'une cellule obtenue par culture de leucocytes de la malade. Le chromosome formé par la translocation 14-15 est indiqué par T.

MM. J. de Grouchy, J.-C. Mlynarski, P. Maroteaux, M. Lamy, G. Deshaies, C. Benichou et C. Salmon.

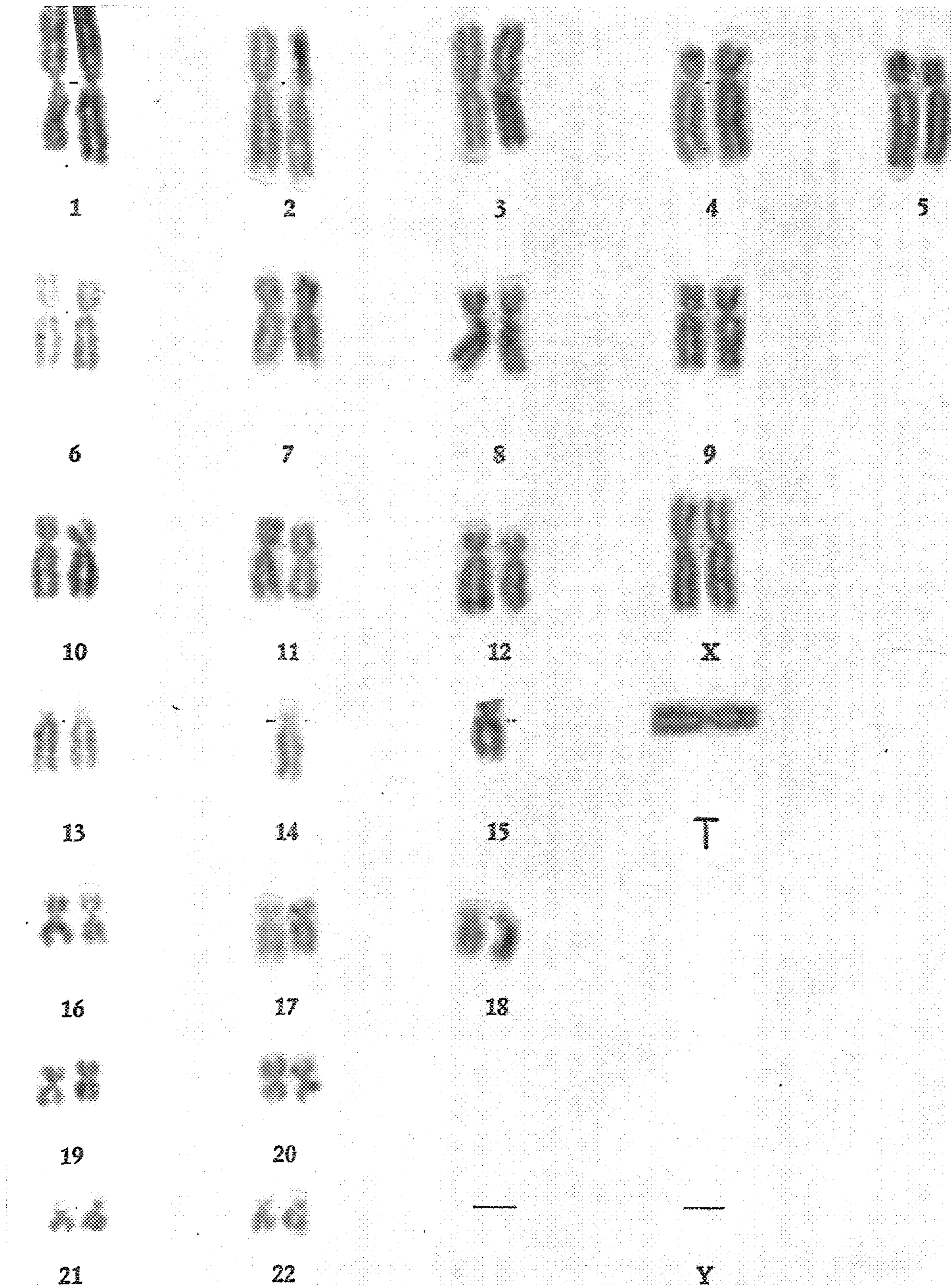


Fig. 1.

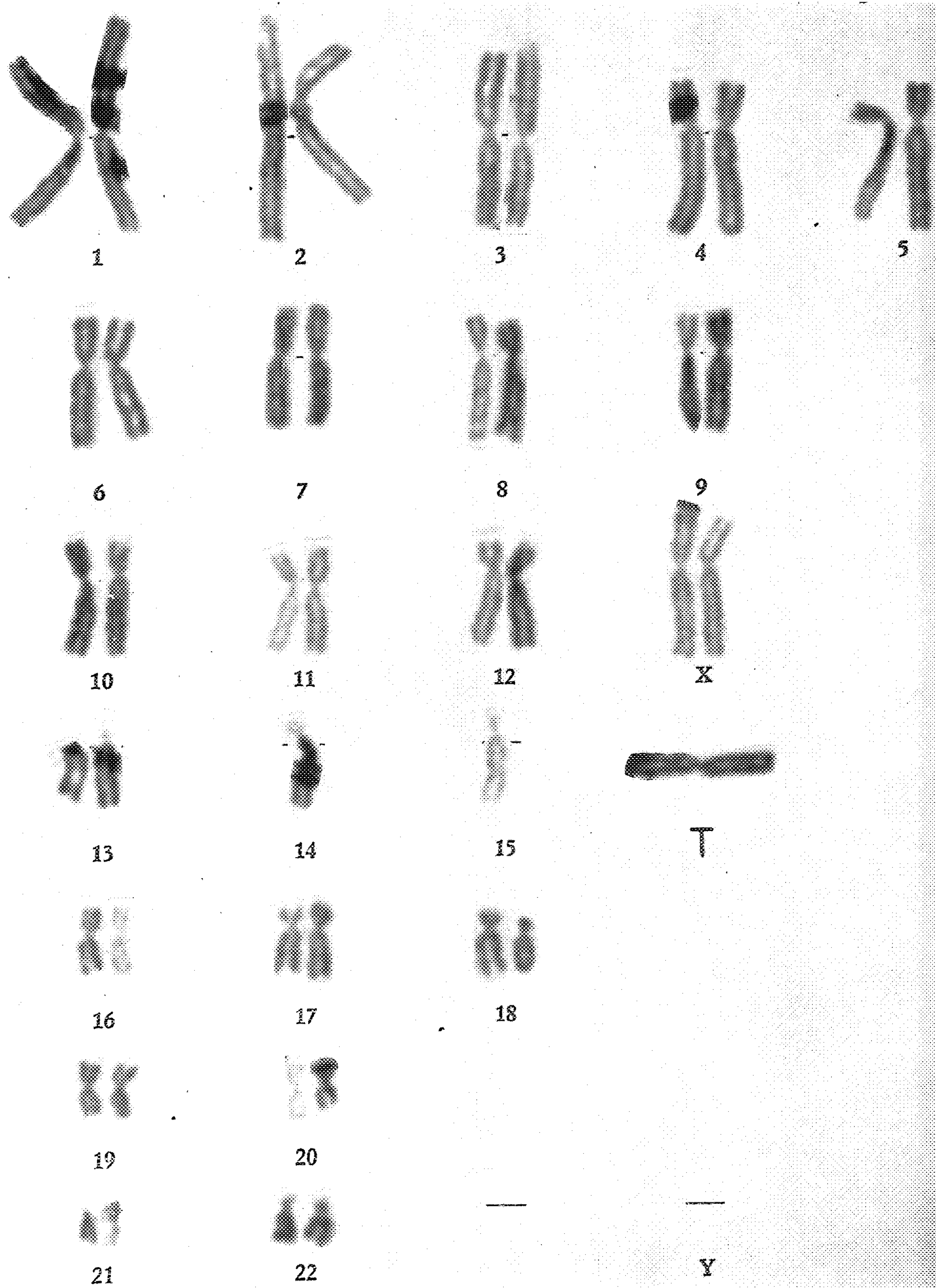


Fig. 2.

Fig. 2. — Caryotype de la mère. On notera le chromosome anormal T ainsi que la présence de satellites bien marqués sur les deux chromosomes de la paire 13.

2. *La mère.* — Elle est âgée de 50 ans. Le syndrome polydysspondylique, semblable à celui observé chez sa fille (bloc cervical C_2C_3, anomalies costales, rétrécissement des corps vertébraux), s'accompagne chez elle d'une scoliose dorso-lombaire sévère. Elle souffre, en outre, d'une psychose hallucinatoire chronique, avec Délire organisé, d'une arriération mentale difficile à évaluer (Q. I. voisin de 80) et d'une cataracte congénitale bilatérale.

3. *Le père.* — Agé de 52 ans, éthylique, il est atteint d'arriération mentale importante (Q. I. = 70). La dyschondrostéose est semblable à celle observée chez sa fille.

4. *Fratrie.* — Un frère, âgé de 19 ans, serait bien portant, mais n'a pu être examiné. Un frère aîné est décédé à 2 mois de méningite.

Étude cytogénétique. — 1. *Chez la malade*, l'étude chromosomique, à partir de deux cultures de leucocytes ([9]), a montré dans 24 cellules analysées la présence de 45 chromosomes dont 4 grands télocentriques (13-15) au lieu de 6, et 3 chromosomes de la taille du 3. Ces faits sont expliqués par une translocation entre deux chromosomes 13-15. Un examen microscopique soigneux a montré dans plusieurs mitoses la présence certaine de deux 13-15 munis de grands satellites, donc de deux 13 (*fig.* 1).

2. *Chez la mère*, l'analyse de 24 mitoses a mis en évidence un caryotype identique à celui obtenu chez la fille (*fig.* 2).

3. *Le père* a un caryotype normal (13 cellules analysées).

Étude hématologique. — Elle ne permet pas de lier un groupe sanguin à la translocation. Deux antigènes sont présents chez la fille pour les groupes MN, Rh, Kidd et Gm.

Discussion. — Il a été possible de dissocier l'ensemble malformatif observé chez la fille en deux composantes :

a. La dyschondrostéose transmise par son père comme un caractère dominant [ceci en accord avec les données de la littérature ([10])]; *b.* le syndrome polydysspondylique et la translocation hérités de la mère. La présence certaine de deux chromosomes 13, d'une part, l'identité du caryotype chez la mère et la fille, ainsi que les conditions du déroulement de la méïose d'autre part, permettent de conclure que la translocation est survenue entre un 14 et un 15. Le syndrome polydysspondylique est semblable à celui observé par Turpin et coll. ([2]) dans une translocation 21-22/13-15. Il serait dû à une détection partielle distale du 14 ou du 15, consécutive à la translocation.

(*) Séance du 4 février 1963.

([1]) Travail réalisé avec l'aide de l'Institut National d'Hygiène et du U. S. Public Health Service (Grant M 3921). Collaboration technique de M. Roubin.

(2) R. Turpin, J. Lejeune, J. Lafourcade et Mlle M. Gautier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3636.

(3) P. S. Moorhead, W. J. Mellman et C. Wenar, *Amer. J. Hum. Gen.*, 13, 1961, p. 32.

(4) R. Turpin et J. Lejeune, *Lancet*, 1, 1961, p. 616.

(5) J. Lejeune, R. Turpin et J. Decourt, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2468.

(6) S. Walker et R. Harris, *Ann. Hum. Gen.*, 26, 1962, p. 151.

(7) J. A. Book, B. Santesson et P. Zetterqvist, *Acta Paed.*, 50, 1961, p. 217.

(8) J. H. Edwards, M. Fraccaro, P. Davies, R. B. Young, L. S. Penrose et S. B. Holt, *Ann. Hum. Gen.*, 26, 1962, p. 163.

(9) J. de Grouchy et M. Lamy, *Rev. Fr. Ét. Clin. Biol.*, 6, 1961, p. 825.

(10) M. Lamy et P. Maroteaux, *Les chondrodystrophies génotypiques*, Expansion scientifique française, 1960, p. 120.

(Clinique de Génétique médicale,
Hôpital des Enfants-Malades, 149, *rue de Sèvres, Paris.)*

HISTOCHIMIE. — *Les cellules glandulaires des Hydroïdes* (¹).
Note (*) de M. **Jean Bouillon**, transmise par M. Paul Brien.

L'existence de cellules glandulaires est connue depuis longtemps dans le feuillet endodermique des Polypes et Méduses d'Hydroïdes. Ces cellules paraissent être de différents types et de nombreux auteurs se sont attachés à en définir le nombre et les caractéristiques [(2), (3), (4), (5), (6), (7), (10), (11), (12)]. Leurs résultats épars et peu concordants nous ont amené à étudier l'histologie, l'histochimie et l'ultrastructure de ces éléments chez des Polypes et des Méduses appartenant aux différentes familles d'Hydroïdes.

Ces méthodes nous ont montré qu'il existe fondamentalement trois types de cellules glandulaires chez ces animaux (2).

Deux de ces types sont situés principalement dans la région hypostomiale des Polypes ou dans la région orale du manubrium des Méduses. Il s'agit des cellules spumeuses hypostomiales ou orales (= cellules muqueuses des anciens auteurs) et des cellules glandulaires sphéruleuses hypostomiales ou orales.

Le troisième type de cellules glandulaires se rencontre chez les Polypes au niveau de la colonne gastrique et dans le stolon. Il caractérise chez la Méduse la région médiane et stomacale du manubrium. Les cellules de ce type portent le nom de cellules glandulaires stomacales (= cellules albumineuses ou granuleuses des anciens auteurs).

Chez certains Polypes tels que *Hydra* (12), *Hydractinia*, *Sertularia*, les cellules spumeuses ne sont pas localisées exclusivement dans la région hypostomiale mais se retrouvent également, peu nombreuses et éparses, le long de la colonne gastrique.

Ces trois types de cellules glandulaires peuvent se caractériser comme suit :

a. Cellules spumeuses hypostomiales ou orales. — Ces cellules d'aspect piriforme présentent un pédoncule mince et de longueur variable les reliant à la mésoglée. Elles sont chargées de vacuoles à contours inégaux serrées les unes contre les autres. Le contenu de ces vacuoles apparaît clair, homogène, parfois faiblement et irrégulièrement granuleux. Lors de la décharge, ces cellules expulsent leur contenu sous la forme d'une coulée compacte ayant un aspect écumeux.

L'ensemble des tests histochimiques indique que la sécrétion de ces cellules est formée d'un mucopolysaccharide acide sulfaté ou mucus vrai, d'où le nom de cellules muqueuses qui leur est parfois donné.

b. Cellules sphéruleuses hypostomiales ou orales. — Elles sont plus étroites et plus allongées que les cellules glandulaires précédentes, leur pédoncule est toutefois plus large. Le cytoplasme de ces cellules renferme de nom-

Seule la réactivité des produits d'élaboration est envisagée dans ce tableau.

	Cellules glandulaires			
	hypostomiales ectodermiques sphéruleuses.	hypostomiales endodermiques sphéruleuses.	hypostomiales endodermiques spumeuses.	stomacales endodermiques sphéruleuses.
1. PAS après digestion salivaire	++	++	Très faiblement +	+
2. Benzidine tétrazotée	++	++	—	++
3. Bleu de bromophénol	+	+	—	+
4. Bleu Alcian pH 0,2 oxydé	—	++	—	—
5. Bleu Alcian pH, 0,2 non oxydé	—	—	+—	—
6. Bleu Alcian pH, 3 non oxydé	—	—	++	—
7. Bleu Alcian pH 8, 4 non oxydé	—	—	Irrégulier	Irrégulier
8. Aldéhyde-fuchsine après oxydation	—	++	—	—
9. Aldéhyde-fuchsine sans oxydation	—	—	++	—
10. Bleu de toluidine pH 4.			Métachromasie	
11. Bleu de méthylène (extinction)			+ à pH 4, + à pH 3, Faiblement + à pH 2	
12. Mucicarmin	—	+ (sauf chez Hydra)	++	—
13. Mucihématéine	—	+—	++	—
14. Phosphatase alcaline	Parfois +, Parfois —	++	Parfois +, Parfois —	++
15. Phosphatase acide	—	+	Parfois +, Parfois —	+—
16. Aminopeptidases	—	+—	—	++
17. Estérases non spécifiques	—	—	—	+
18. Lipides : Soudan noir et bleu de Nil	—	—	—	—
19. DDD radicaux sulfhydryles	—	+	—	—
20. Carmin de Best	—	Trame + après digestion	—	Trame + après digestion
21. Basophilie et acidophilie	Acidophile	Parfois l'un, parfois l'autre	Basophile	Parfois l'un, parfois l'autre
22. Unna Brachet	Trame +	Trame ++	Trame +	Trame ++
23. Sakaguchi	++	++	—	++

breuses et petites vacuoles polygonales très régulières et nettes. Chacune de ces vacuoles est occupée par une petite gouttelette de sécrétion parfaitement définie. Celles-ci se déversent bien distinctes l'une de l'autre lors de la décharge de la cellule glandulaire. Ces sécrétions sont de nature mucoprotéique, elles sont riches en groupements sulfhydryles et contiennent des phosphatases alcalines et acides.

c. Cellules glandulaires sphéruleuses stomacales. — Les cellules glandulaires de ce type se distinguent aisément des deux autres par leur taille plus grande et par le diamètre plus élevé de leurs produits d'élaboration.

Ces cellules glandulaires sphéruleuses contiennent une vingtaine de larges vacuoles polyédriques dans chacune desquelles on distingue une grosse sécrétion sphérique. Ces sécrétions, lors de la décharge, se déversent une à une dans la cavité gastrique. Elles sont de nature mucoprotéique ou, plus vraisemblablement, glycoprotéique; elles renferment de nombreuses enzymes, parmi lesquelles nous distingueront particulièrement les phosphatases alcalines et acides, des aminopeptidases ainsi que des estérases non spécifiques.

Chez l'Hydre, Lentz et Barrnett ont montré que les vacuoles intracellulaires des cellules glandulaires contenaient en plus des phosphatases et des aminopeptidases, de l'aliestérase, de la glucose-6-phosphatase, de l'adénosine-triphosphatase et de la 5-nucléotidase [(8), (9)].

Toutes les cellules glandulaires envisagées précédemment sont situées dans le feuillet endodermique, intercalées entre les cellules absorbantes. Leur origine est toutefois encore incertaine. Elles pourraient ne pas être issues du feuillet endodermique proprement dit.

Certains Polypes appartenant à la superfamille des *Corynoidea* possèdent un quatrième type de cellules glandulaires localisées dans *l'ectoderme de la région apicale hypostomiale* et ayant des caractères histochimiques propres. L'examen de coupes ultrafines au microscope électronique a montré qu'il s'agit d'un type de cellules glandulaires sphéruleuses. Les sécrétats sont formés de mucoprotéine neutre (mucoïde ?). Ces cellules glandulaires hypostomiales ectodermiques présentent une disposition très variable suivant les genres envisagés. Le genre *Staurocoryne* ne possède que quelques cellules glandulaires disséminées dans l'ectoderme de la région hypostomiale. Les genres *Stauridiosarsia*, *Dipurena* et *Zanclea* présentent une calotte glandulaire apicale plus ou moins développée.

Chez *Stauropurena* ces cellules se condensent davantage et prennent l'aspect d'un bouton. Enfin chez *Cladonema*, *Staurocladia* et *Eleutheria*, ce bouton de cellules glandulaires sphéruleuses ectodermiques hypostomiales se creuse d'une cavité, la cavité orale ectodermique.

Dans un prochain article nous envisagerons la signification phylogénétique d'une telle structure.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) Cette recherche a été subsidiée par un crédit de l' « Office of Naval Research » [NONR, 2100 (00)] distribué par la Fondation Anton et Reinhard Dohrn.

(2) J. BOUILLON, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 87, 1956.

(3) J. BOUILLON, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 92, 1961.

(4) P. BRIEN, *Arch. Biol.*, 46, 1943.

(5) A. BURNETT, *J. Exp. Zool.*, 140, 1959.

(6) A. HESS, *in The Biology of Hydra*, 1961.

(7) L. HYMAN, *The Invertebrates*, 1, 1940.

(8) T. LENTZ et R. BARRNETT, *J. Cytoch. et Histoch.*, 9, 1961.

(9) T. LENTZ et R. BARRNETT, *J. Exp. Zool.*, 147, 1961.

(10) P. SEMAL-VAN GANSEN, *Ann. Soc. Roy. Belg.*, 85, 1954.

(11) W. TESSENOW, *Protoplasma*, 51, 1960.

(12) G. VAN DE VYVER, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 47, 1961.

(*Laboratoire de Zoologie systématique et de Biologie animale, Université de Bruxelles.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Structure d'un peptidolipide de* Nocardia asteroïdes ([1]). Note (*) de Mlle **Micheline Guinand** et M. **Georges Michel**, présentée par M. Georges Champetier.

Un peptidolipide que nous proposons d'appeler *peptidolipine NA* a été préparé par distribution à contre-courant à partir d'une fraction brute de peptidilipides de *Nocardia asteroïdes*. L'étude de la partie peptidoque indique la présence de 7 moles d'acides aminés : un hexapeptide L-Thr-L-Val-D-Ala-L-Pro-D-*allo*-Ileu-L-Ala et 1 mole de L-Thr amidifiée par la partie lipidique. La formule partielle (I) est proposée.

Nous avons signalé dans une Communication antérieure ([2]) l'isolement de composés peptidolipidiques à partir de *Nocardia asteroïdes*. Récemment, d'autres peptidolipides ont été isolés de Mycobactéries [([3]), ([4])].

Pour fractionner les peptidolipides de *Nocardia asteroïdes*, nous avons utilisé la distribution à contre-courant avec le système de solvants suivants : hexane-tétrachlorure de carbone-méthanol-eau (31 : 31 : 38 : 3). Après 250 transferts, la courbe de répartition indique la présence d'un constituant principal, la peptidolipine NA. Soumise à une nouvelle distribution à contre-courant elle se comporte comme un composé homogène. Une dernière purification par chromatographie sur acide silicique donne un solide blanc, F 232-233°, $[\alpha]_D + 42°$ ($CHCl_3$). Le spectre infrarouge renferme les bandes de la liaison peptidique : 1 530, 1 640, 3 080, 3 250 cm^{-1} et de la liaison ester : 1 160, 1 250 et 1 740 cm^{-1}. Le poids moléculaire déterminé par la microméthode de Barger-Rast est voisin de 1 100. L'analyse élémentaire donne : $C_{47}H_{83}O_{12}N_7$, calculé %, C 60,16; H 8,91; N 10,45; trouvé %, C 60,00, 60,09; H 9,46, 9,28; N 10,34, 10,57; O—CH_3 o, CO—CH_3 o.

Structure de la peptidolipine NA. — L'hydrolyse totale par HCl 6 N fournit 70 % d'une fraction hydrosoluble. L'analyse quantitative sur Amberlite CG 120 ([5]) indique la présence de 7 moles d'acides aminés; l'analyse microbiologique a précisé leur configuration : L-Thr_2, L-Ala_1, D-Ala_1, L-Val_1, D-*allo*-$Ileu_1$, L-Pro_1. La présence de D-*allo*-Ileu est à souligner, cet acide aminé étant très rare dans les produits naturels ([6]).

La peptidolipine NA est soumise à une hydrolyse ménagée par HCl concentré à 37° pendant 6 h. Parmi les produits de dégradation on sépare par chromatographie sur Dowex 50 X 2 un peptide P.

Structure de P. — L'hydrolyse totale et l'analyse quantitative des acides aminés sur Amberlite CG 120 permet de déterminer la formule brute de P : c'est un hexapeptide Thr_1, Ala_2, Val_1, *allo*-$Ileu_1$, Pro_1.

L'acide aminé N-terminal est recherché par la méthode de Sanger au DNFB ([7]). Le DNP-aminoacide est identifié à la DNP-thréonine par chromatographie sur papier. La thréonine est donc N-terminale.

La carboxypeptidase ne réagit pas sur l'hexapeptide P. L'acide aminé C-terminal est déterminé par la réaction de Dakin-West [8] selon la technique de Shepherd [9]. Le mélange anhydride acétique-pyridine (3 : 2) agit à 80° sur les peptides en transformant l'aminoacide C-terminal en cétone aminée. Après hydrolyse du nouveau composé obtenu, la cétone aminée, cyclisée en pyrazine, ne donne pas de coloration avec la ninhydrine. On peut en déduire la nature de l'acide C-terminal initial. Cette réaction est appliquée au peptide P et l'hydrolysat est chromatographié sur Amberlite CG 120. On constate la présence de cinq acides aminés en proportions équimoléculaires : Thr, Ala, Val, *allo*-Ileu, Pro. L'alanine est donc C-terminale et l'hexapeptide P peut s'écrire : Thr-(Ala, Val, *allo*-Ileu, Pro)-Ala.

P est soumis à une hydrolyse ménagée par HCl concentré à 37° pendant 72 h. Parmi les produits de dégradation, deux peptides P_a et P_b sont isolés par chromatographie préparative sur papier.

P_a est hydrolysé par HCl 6 N pendant 63 h à 110° et l'hydrolysat est analysé sur Amberlite CG 120. Trois acides aminés sont présents en quantités équimoléculaires : Thr, Ala, Val. L'acide aminé N-terminal déterminé par la méthode de Sanger est la thréonine. La carboxypeptidase ne réagit pas sur le peptide P_a, l'acide aminé C-terminal est identifié à l'alanine après réaction de Dakin-West. P_a est donc le tripeptide : L-Thr-L-Val-D-Ala.

L'hydrolyse totale de P_b et l'analyse de l'hydrolysat sur Amberlite CG 120 montrent qu'il s'agit d'un tripeptide Ala, Pro, *allo*-Ileu. La proline est l'acide aminé N-terminal, car P_b donne une coloration bleue avec l'isatine [10]. Puisque P ne contient qu'une molécule de Thr qui est N-terminale, P_a est la partie N-terminale de l'hexapeptide P. L'alanine, acide aminé C-terminal de P, ne peut occuper qu'une position identique dans le tripeptide P_b qui possède donc la structure : L-Pro-D-*allo*-Ileu-L-Ala. Ainsi l'hexapeptide P s'écrit : L-Thr-L-Val-D-Ala-L-Pro-D-*allo*-Ileu-L-Ala.

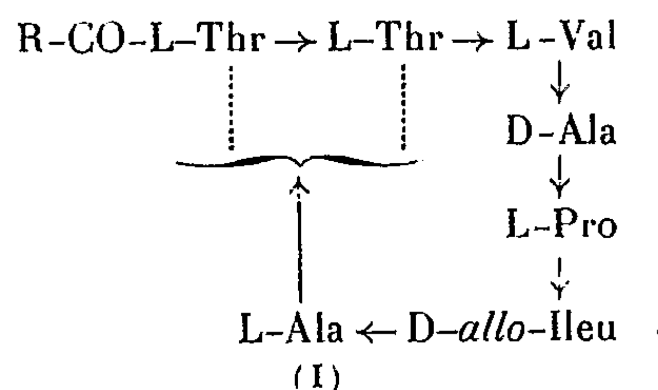
La présence de la séquence C-terminale D-*allo*-Ileu-L-Ala dans l'hexapeptide explique la réaction négative de la carboxypeptidase, la présence d'un D-aminoacide avant l'acide animé C-terminal inhibe l'action de cette enzyme [11].

Mode de liaison de la fraction lipidique. — L'hydrolyse de la peptidolipine NA par HCl 6 N pendant 12 h à 110° fournit une partie lipidique contenant de l'azote. L'hydrolyse totale de cette substance selon Crombie [12], libère la thréonine. Cet acide aminé est donc lié au groupement carboxylique de la partie lipidique par une liaison amide.

Forme cyclique. — La peptidolipine NA a une acidité nulle. D'autre part, traitée au DNFB selon la méthode décrite par Mac Farlane [13], elle ne fournit aucun DNP-aminoacide. Elle ne possède donc pas de groupement COOH et NH_2 libre. Le carboxyle terminal de la L-alanine doit estérifier l'un des hydroxyles des 2 moles de thréonine. Effectivement, la réduction de la peptidolipine NA par $LiAlH_4$ pendant 3 h à température

ordinaire fournit une fraction hydrosoluble. L'hydrolyse de cette fraction libère l'alaninol identifié par chromatographie sur papier [14]. La présence d'une fonction ester de l'alanine a déjà été trouvée dans les acides teichoïques [15] et dans des peptidoglycolipides bactériens : le mycoside Cm [16] de *Mycobacterium marianum*, les mycosides C_1 [17] et C_2 [18] de *Mycobacterium avium*.

Ces résultats conduisent pour la peptidolipine NA à la formule partielle (I) :



où R serait $C_{16}H_{33}O_2$ [19].

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) 4e Communication sur les constituants des Nocaadia, 3e comm. : G. Michel et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 651.

(2) M. Guinand, G. Michel et E. Lederer, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 848.

(3) G. Lanéelle et J. Asselineau, *Biochim. Biophys. Acta*, 59, 1962, p. 731.

(4) E .Vilkas, A. M. Miquel et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, 1963 (sous presse).

(5) V. H. Spackman, W. H. Stein et S. M. Moore, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1185.

(6) M. Ikawa et E. E. Snell, *Biochim Biophys. Acta*, 60, 1962, p. 186.

(7) F. Sanger, *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 511.

(8) H. D. Dakin et R. West, *J. Biol. Chem.*, 78, 1928, p. 91 et 745.

(9) R. G. Shepherd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5067.

(10) R. Acher, C. Fromageot et M. Jutisz, *Biochim. Biophys. Acta*, 5, 1950, p. 81.

(11) H. Neurath et G. W. Schwert, *Chem. Rev.*, 46, 1950, p. 69.

(12) L. Crombie, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 999.

(13) M. G. Mac Farlane, *Nature*, 196, 1962, p. 136.

(14) H. K. Zimmerman et A. Cosmatos, *J. Chromatog.*, 7, 1962, p. 77.

(15) J. J. Armstrong, J. Baddilley, J. G. Buchanan, A. L. Davison, M. V. Kelemen et F. C. Neuhaus, *Nature*, 184, 1959, p. 247.

(16) M. Chaput, G. Michel et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, 63, 1962, p. 310.

(17) P. Jollès, F, Bigler, T. Gendre et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 43, 1961, p. 177.

(18) M. Chaput. G. Michel et E. Lederer, Résultats inédits.

(19) Ces recherches ont bénéficié de subventions de la Fondation Waksman pour le Développement des Études microbiologiques en France et du National Institute of Allergy and Infectious Diseases (Grant E 28-38, United States Public Health Service).

(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté Catholique des Sciences, 25, rue du Plat, Lyon, et Laboratoire de Chimie Biologique, Faculté des Sciences, 93, rue Pasteur, Lyon.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Fractions de RNA à renouvellement rapide dans des cellules d'ascite tumorale de la Souris.* Note de M. **Jacques Harel**, Mmes **Louise Harel**, **Fanny Lacour** et Mlle **José Imbenotte**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans les cellules d'ascite tumorale de Souris, des fractions de RNA à renouvellement rapide marquées par ^{32}P et séparées par centrifugation en gradient de saccharose, diffèrent par leur composition en bases. Ces différences s'accentuent considérablement dans les cellules préalablement affamées.

Le concept de RNA « messager » (1) qui transmet aux sites de synthèse cellulaire l'information génétique du DNA a trouvé de solides arguments dans l'expérimentation sur les microorganismes. Des travaux récents ont montré dans certains tissus animaux, la présence de fractions à renouvellement rapide différant de l'ensemble du RNA par leur constante de sédimentation [(2), (3), (4), (5)], et Allfrey et Mirsky ont extrait des noyaux de thymus au repos un RNA dont la composition en bases est voisine de celle du DNA (6).

Les cellules ascitiques de la Souris en voie de multiplication rapide offrent un matériel favorable à l'étude du RNA « messager ».

Des cellules d'ascite FLS (7) prélevées en phase exponentielle, affamées ou non par un séjour préalable de 18 h *in vitro* en milieu non nutritif à 2°C, sont inoculées à la souris par voie intrapéritonéale avec de l'orthophosphate ^{32}P (0,2 à 1 mC pour 5.10^8 cellules). Elles sont ponctionnées après 30 à 270 mn, rapidement lavées dans NaCl 0,14 M, tampon phosphate 0,01 M, pH 7,2 et homogénéisées en milieu acétate 0,01 M, pH 5,6 + Cl_2Mg 0,001 M et bentonite 1 mg/ml. Après trois à quatre extractions au phénol et précipitations par l'éthanol à 75 %, le RNA est dissous en tampon dilué + bentonite 0,1 mg/ml, puis dyalisé pendant 2 à 3 jours contre un tampon phosphate 0,002 M, Cl_2Mg 0,001 M. Il est ensuite centrifugé durant 12 h à 24 000 t/mn dans le rotor SW 25 de l'ultracentrifugeuse Spinco, en gradient linéaire de saccharose 5 à 20 % (8) en présence de Cl_2Mg 0,001 M et bentonite 0,1 mg/ml. Sur chacune des 30 à 40 fractions recueillies, sont mesurées la densité optique (D. O.) 260, et la radioactivité au T. G. C. 14. Certaines fractions désignées sur les graphiques par R_1 ($\geq$ 30 S), R_2 (26-28 S), R_3 (16-18 S) et S (4-6 S) sont additionnées de RNA entraîneur froid de même origine et précipitées par 3 vol d'éthanol en présence d'acétate de sodium. Après hydrolyse alcaline de ces fractions les nucléotides sont séparés par ionophorèse sur papier selon Davidson et Smellie (9).

Résultats. — Les graphiques montrent une discordance entre la courbe de radioactivité et la courbe de D. O., discordance qui s'atténue avec la durée du marquage. Après 30 mn (*fig.* 1) il existe au moins deux fractions

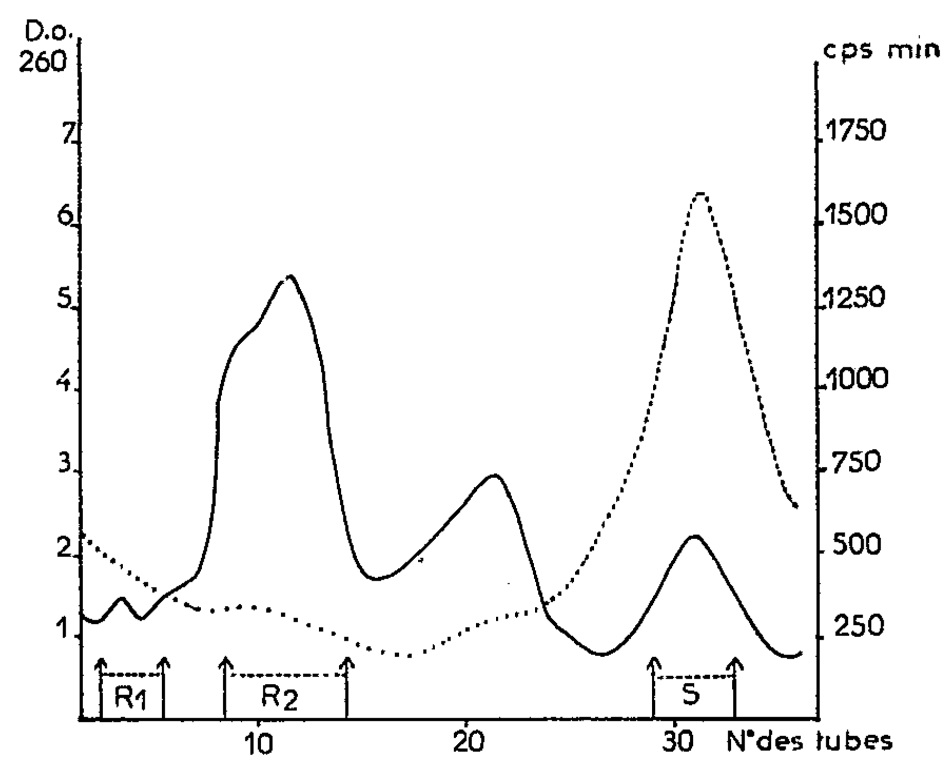


Fig. 1.

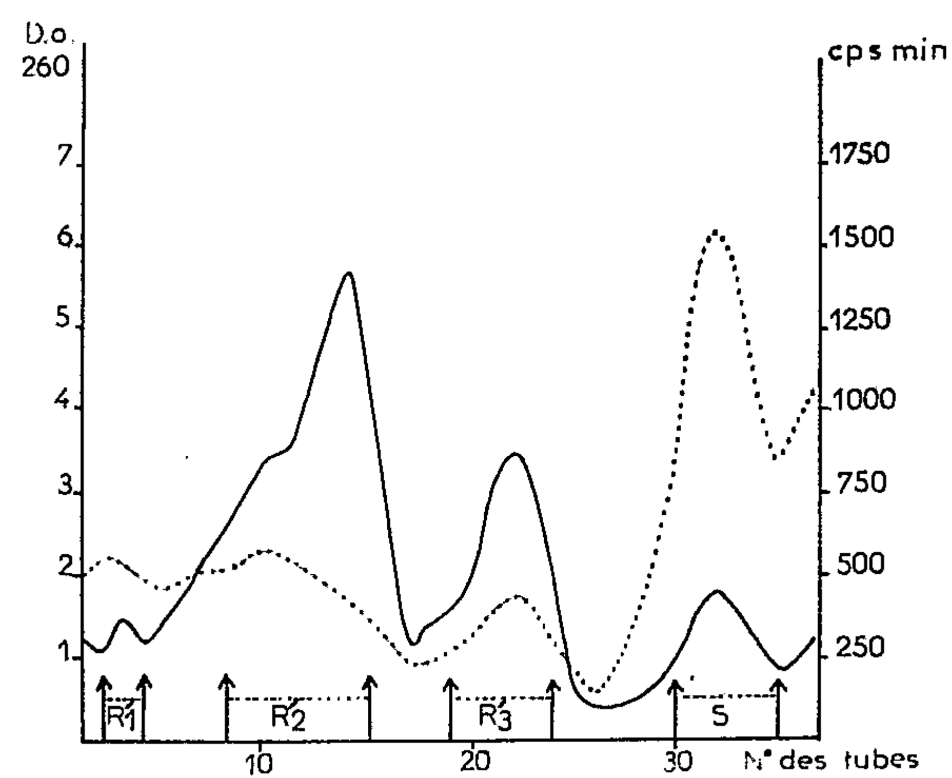


Fig. 2.

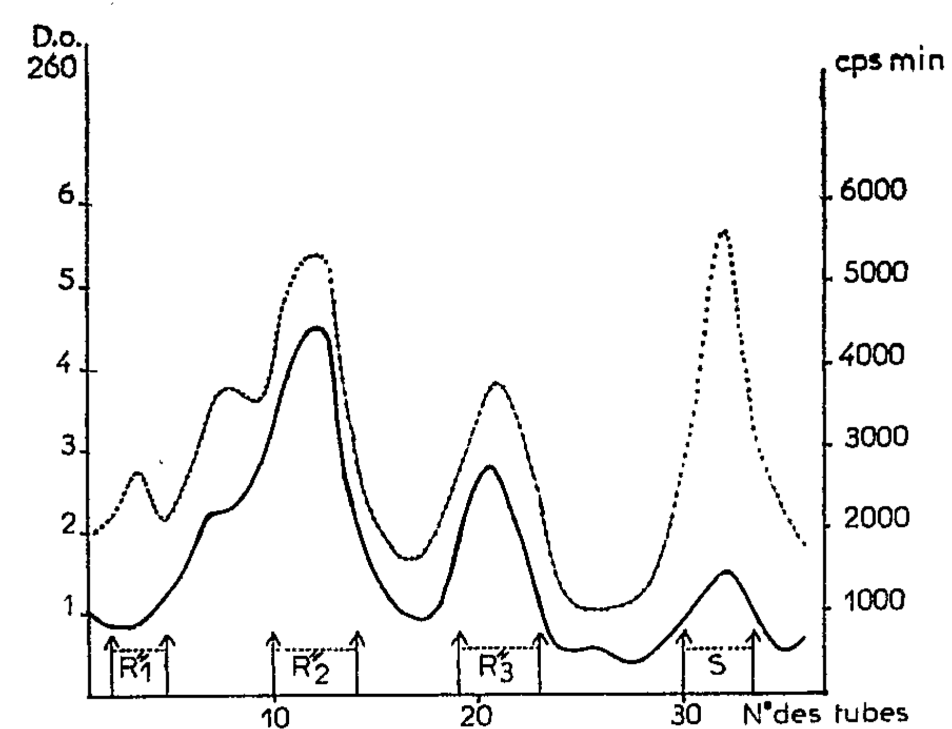


Fig. 3.

Centrifugation en gradient de saccharose de RNA marqué par ^{32}P durant 30 mn (*fig.* 1), 90 mn (*fig.* 2) et 270 mn (*fig.* 3). En traits pleins, la D. O. à 260 mμ. En pointillés, la radioactivité.

radioactives distinctes : une fraction « soluble » d'activité élevée, et une fraction lourde nettement plus marquée que le RNA ribosomal 28 S et 18 S. Après 90 mn (*fig.* 2) chacun des trois pics de D. O. est marqué de façon inégale, mais une fraction radioactive du RNA lourd précède le pic 28 S. Après 270 mn (*fig.* 3) le RNA est marqué de façon uniforme, mais il persiste encore un pic radioactif $\geq$ 30 S.

Concentration molaire des nucléotides (en molécules pour 100 *mol des nucléotides totaux).*

	Cellules normales.				Cellules affamées.			
	C.	A.	G.	U(T).	C.	A.	G.	U(T).
RNA non marqué (*) :								
Total	29,2±0,9	18,2±0,6	34,7±1	17,9±0,9	29,2±0,9	18,2±0,6	34,7±1	17,9±0,9
RNA marqué 30 mn (**) :								
Fractions R_1	29,7	13,8	31,7	24,8	-	-	-	-
Fractions R_2	31,6	14,1	33,0	21,2	29,7	14,5	28,0	27,7
Fractions S	32,1	17,2	28,2	22,5	44,0	14,7	21,8	19,4
RNA marqué 90 mn (**) :								
Fractions R'_1	35,3	13,1	31,2	20,4	-	-	-	-
Fractions R'_2	33,4	14,7	28,3	23,6	32,2	14,3	30,9	22,5
Fractions R'_3	28,9	18,0	32,1	20,9	31,2	14,5	31,3	23,1
Fractions S	29,7	18,7	28,1	23,4	40,5	18,1	22,2	19,2
RNA marqué 270 mn (**) :								
Fractions R''_1	33,7	16,7	32,9	16,7	-	-	-	-
Fractions R''_2	30,7	16,8	35,0	17,4	-	-	-	-
Fractions R''_3	27,8	21,2	30,4	20,5	-	-	-	-
Fractions S	28,9	17,4	31,1	22,6	-	-	-	-
RNA marqué 270 mn (**) :								
Total	29,4	17,9	33,1	19,7	28,9	18,7	31,9	20,5
DNA	23,7	28,0	21,5	26,7	23,7	28,0	21,5	26,7

(*) Calculée dans le RNA non marqué par le ε_{max} dans l'ultraviolet (moyennes de 14 expériences, 7 sur cellules normales, 7 sur cellules affamées; comme il n'existait pas de différence notable entre les deux séries, elles ont été cumulées).

(**) Calculée à partir des radioactivités spécifiques. Moyennes de deux ou trois expériences.

Le tableau ci-contre donne pour les diverses fractions la composition en mononucléotides-2.3′ calculée d'après l'activité spécifique de chaque nucléotide. La validité de cette méthode a été bien établie par Ycas et Vincent ([10]). De plus, l'autoradiographie systématique des bandes de papier après ionophorèse des nucléotides nous a montré que la méthode utilisée pour la préparation du RNA permet d'éliminer la contamination des nucléotides-2′.3′ par d'autres composés radioactifs. Comme on voit sur le tableau, les compositions en bases des fractions de RNA, séparées par centrifugation, diffèrent l'une de l'autre, et diffèrent également du RNA total, mais aussi du DNA. Dans les cellules normales, il existe au moins deux fractions différentes après 30 mn de marquage, et trois après 90 mn (R_1 et R_2 sont de composition assez voisine). Après 270 mn la proportion

relative des nucléotides marqués dans chaque fraction se rapproche davantage de celle du RNA total déterminée par le ε_{max} dans l'ultraviolet. Dans les cellules affamées dont la capacité de prolifération est d'ailleurs peu altérée ([11]), les différences de composition sont beaucoup plus nettes.

D'une manière générale, après un marquage de 30 à 90 mn, on note dans les fractions lourdes (R_1 et R_2) une diminution relative de la concentration en acide adénylique et une augmentation de l'acide uridylique. La fraction soluble se caractérise par une faible concentration en acide guanylique et une forte concentration en acide cytidylique, en particulier dans les cellules affamées. Il n'est d'ailleurs pas encore exclu que cette augmentation soit due en partie à des échanges entre la séquence terminale du RNA et le pool de nucléotides. Quoi qu'il en soit ces résultats préliminaires semblent montrer, que dans des cellules tumorales en voie de multiplication, plusieurs fractions de RNA à renouvellement rapide sont synthétisées simultanément. Notons que des expériences en cours montrent que l'adjonction de laurylsulfate au milieu d'extraction du RNA permet de mettre en évidence d'autres fractions de RNA à renouvellement rapide, différentes par leur mode de sédimentation et par leur composition en bases de celles obtenues en absence de laurylsulfate.

([1]) F. Jacob et J. Monod, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 318.
([2]) H. H. Hiatt, *J. Mol. Biol.*, 5, 1962, p. 217.
([3]) P. A. Marks, C. Willson, J. Kruh et F. Gros, *Biochem. Biophys. Research Com.*, 8, 1962, p. 9.
([4]) R. Monier, *Biochem. Biophys. Acta*, 55, 1962, p. 1001.
([5]) K. Scherrer et J. E. Darnell, *Biochem. Biophys. Research Com.*, 7, 1962, p. 486.
([6]) V. G. Allfrey et A. E. Mirsky, *Proc. Nat. Acad. Sc. Wash.*, 48, 1962, p. 1590.
([7]) F. Lacour, J. Lacour, J. Harel et J. Huppert, *J. Nat. Cancer*, 24, 1960, p. 301.
([8]) R. J. Britten et R. B. Roberts, *Science*, 131, 1960, p. 32.
([9]) J. N. Davidson et R. M. S. Smellie, *Biochem. J.*, 52, 1962, p. 599.
([10]) M. Ycas et W. S. Vincent, *Proc. Nat. Acad. Sc. Wash.*, 46, 1960, p. 804.
([11]) J. Harel, F. Lacour et C. Verger, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4390.

(*Institut Gustave Roussy*
et *Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse du C. N. R. S.*,
Villejuif, Seine.)

PHARMACODYNAMIE. — *Étude quantitative de la pénétration percutanée chez la Souris d'un solvant lipophile, le p-cymène marqué au carbone 14.* Note (*) de M. **Jacques Wepierre**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'étude du degré d'absorption de cet adjuvant de pénétration à travers la peau de la Souris *in vivo* effectuée par mesure de la radioactivité des métabolites urinaires, montre que 65 μg/cm² de *p*-cymène sont adsorbés dès la première minute sur la peau et qu'ensuite la vitesse de passage reste constante et voisine de 4,23 μg/cm²/mn à 12 et 22°C pendant 1 h.

Il est connu depuis les travaux de Valette et ses collaborateurs [1] que le *p*-cymène favorise la pénétration percutanée de substances biologiquement actives. Cependant, l'étude du passage du solvant lui-même n'a pu être entreprise qu'à la suite de la synthèse de *p*-cymène marqué au carbone 14 par Guermont et Pichat [2].

Dans deux Notes précédentes nous avons montré par la méthode d'autoradiographie à basse température, que cette molécule marquée traversait la peau du Chien principalement par la voie de l'appareil pilosébacé (Wepierre et Valette) [3] et qu'elle était dégradée chez la Souris en dérivés hydrosolubles entièrement éliminés par les urines (Valette, Cohen et Wepierre) [4]. Comme la méthode d'autoradiographie ne permet pas une mesure précise du phénomène étudié, nous avons pensé mettre à profit les particularités du catabolisme du *p*-cymène pour analyser quantitativement les modalités de la résorption cutanée de ce composé chez la Souris.

Des animaux dont l'urine est recueillie reçoivent au préalable sur la peau du dos tondue un volume constant de *p*-cymène radioactif laissé en contact pendant un temps variable. La concentration de la radioactivité dans les urines est le reflet de la pénétration percutanée du *p*-cymène dont la vitesse de passage est exprimée par la quantité pondérale absorbée par unité de surface et de temps.

Mode opératoire. — Des souris mâles d'un poids de 21 à 25 g sont tondues aux ciseaux sur le dos et les flancs, puis introduites dans un appareil de contention hermétique qui empêche une absorption pulmonaire et une évaporation du composé appliqué. On dépose sur la peau 0,1 ml de *p*-cymène-(^{14}C)-7 de concentration radioactive connue (200 à 50 μCi/g suivant la durée de l'essai). Le contact est maintenu moins de 1 mn, puis 15, 30, 45, 60, 75 et 90 mn sur un nombre total de 48 souris à la température de 20 à 22°C. D'autre part, cinq animaux sont exposés pendant 1 h à une température de 12°C. L'excès de solvant est éliminé par un tampon de papier absorbant et par un courant d'air. Les souris sont ensuite placées individuellement pendant 72 h dans la cage à métabolisme de Roth [5] qui permet de recueillir les urines, dont on détermine la radioactivité. Connaissant l'activité spécifique du solvant déposé, il est facile de calculer

la radioactivité urinaire en poids de *p*-cymène; tous les résultats sont exprimés par la moyenne des mesures et l'écart à la moyenne de telle façon que l'intervalle de confiance corresponde à une sécurité de 95 %.

Les animaux sont sacrifiés et certaines vérifications sont effectuées : absence de radioactivité résiduelle, planimétrie de la surface de peau sur laquelle s'est étendu le solvant coloré par 1 ‰ de Soudan III.

Résultats. — La surface cutanée exposée dans les conditions décrites est sensiblement constante et égale à $25,5 \pm 1$ cm², chez 25 animaux contrôlés. Cette valeur est adoptée pour toutes les déterminations qui sont réunies dans le tableau I. Pour chaque température, en regard du temps de contact sont placés le nombre d'animaux mis en expérience, la quantité totale moyenne de *p*-cymène absorbé et la quantité moyenne de *p*-cymène absorbé par centimètre carré de peau.

TABLEAU I.

p-cymène absorbé à travers la peau de la Souris en fonction du temps.

Température (°C).	Durée d'exposition (mn).	Nombre d'animaux.	*p*-cymène absorbé. Quantité totale moyenne (µg).	*p*-cymène absorbé. Quantité moyenne par centimètre carré (µg).
22	< 1	4	1 650	65
	15	5	3 450 ± 348	135 ± 14
	30	9	5 220 ± 570	205 ± 22
	45	7	6 720 ± 1170	264 ± 46
	60	9	8 320 ± 455	326 ± 18
	75	7	9 560 ± 637	375 ± 25
	90	7	10 550 ± 650	414 ± 26
12	60	5	7 650 ± 760	300 ± 30

La courbe exprimant en fonction du temps l'absorption du *p*-cymène par 1 cm² de peau à 22°C, affecte approximativement, entre 1 et 60 mn, l'aspect d'une droite. L'équation de cette droite $y = 4,23\,t + 72$ indique en microgrammes la quantité de *p*-cymène absorbé pendant un temps t exprimé en minutes.

Discussion. — 1° L'analyse des résultats consignés dans le tableau I permet de constater plusieurs phénomènes : l'abaissement de la température ambiante modifie peu l'absorption cutanée puisque la quantité de *p*-cymène dosée dans l'urine passe de 8 320 à 7 650 µg de 22 à 12°C, soit une modification de la pénétration de 326 à 300 µg/cm²/h. La vasoconstriction périphérique qui est supposée être intervenue à plus basse température réduit peu le processus d'absorption, ce qui confirme l'hypothèse de Rothman [6] selon laquelle les variations de la circulation au niveau de la peau n'ont qu'une influence restreinte lorsque le débit sanguin reste capable d'entraîner toute la substance au fur et à mesure de son passage

à travers la peau. Toutefois la légère différence entre les deux nombres ci-avant pourrait s'expliquer par une réduction des échanges due à l'augmentation de la viscosité de l'hydrocarbure et du *sebum*. La pénétration pour un temps inférieur à 1 mn est déjà très importante (65 μg/cm²). Elle semble être la conséquence d'une pénétration rapide du *p*-cymène dans les appareils pilosébacés qui, chez le Chien *in vivo*, retiennent le *p*-cymène marqué ([3]). L'hydrocarbure ainsi fixé est ultérieurement absorbé par l'organisme.

2° La pente de la courbe représentative de la pénétration en fonction du temps, montre que la vitesse de passage est constante depuis les premières minutes jusqu'à 1 h. Cette vitesse est de 4,23 μg/cm²/mn, soit 254 μg/cm²/h. Remarquons que ces faits vont à l'encontre des résultats de Treherne ([7]) qui a pu préciser *in vitro* que la vitesse de pénétration de deux solvants organiques hydrophiles, méthanol et éthanol ne devenait constante qu'après un temps de latence de 7,75 mn pour l'un et de 13,75 mn pour l'autre.

3° Nos résultats ne confirment pas les travaux de Meyer et Kerk ([8]) qui admettent une pénétration de 2 à 3 mm³/cm²/h, soit 1720 à 2 580 μg/cm²/h pour le *p*-cymène, le benzène, le cumène et les mono- et dichlorobenzène. Il faut noter que ces nombres sont calculés à partir d'expériences dans lesquelles est mesuré le temps écoulé entre l'application sur la peau d'ésérine base en solution dans ces solvants et l'apparition de l'effet pharmacologique de cet alcaloïde, or on peut supposer que la vitesse de passage de ce dernier réellement mesurée dans ces expériences est plus rapide et indépendante de la vitesse de transit des solvants.

Conclusion. — L'étude quantitative de la pénétration à travers la peau de la Souris du *p*-cymène marqué au carbone 14, montre que dès la première minute, le composé marqué est fortement adsorbé par la peau et que la vitesse de passage (254 μg/cm²/h) est indépendante de la température à 12 et 22°C et constante pendant la première heure de contact.

(*) Séance du 4 février 1963.

([1]) G. VALETTE et R. CAVIER, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, 97, 1954, p. 232.
([2]) J.-P. GUERMONT et L. PICHAT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 580.
([3]) J. WEPIERRE et G. VALETTE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2092.
([4]) G. VALETTE, Y. COHEN et J. WEPIERRE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 596.
([5]) L. J. ROTH, E. LEIFER, J. R. HOGNESS et W. H. LANGHAM, *J. Biol. Chem.*, 176, 1948, p. 249.
([6]) S. ROTHMAN, *Physiology and Biochemistry of the Skin* (1 vol.), The University of Chicago Press, Chicago, 1954.
([7]) J. E. TREHERNE, *J. Physiology*, 133, 1956, p. 171.
([8]) F. MEYER et L. KERK, *Arch. Toxikol.*, 18, 1960, p. 131.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie, Faculté de Pharmacie de Paris et Commissariat à l'Énergie atomique.*)

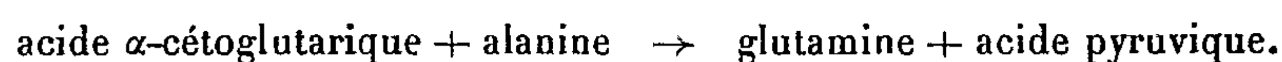
TOXICOLOGIE. — *Influence de la colchicine et de la N-désacétylthiocolchicine sur l'activité désoxyribonucléasique du plasma sanguin chez la Souris.* Note (*) de MM. **René Truhaut** et **Claude Bohuon**, présentée par M. René Fabre.

La colchicine et la N-désacétylthiocolchicine, injectées à des souris isogéniques, provoquent une chute, passagère mais constante, de l'activité DNasique du plasma. L'hypothèse d'un rapport entre cet effet et l'activité antimitotique des deux composés est formulée.

Malgré de très nombreuses recherches, le mécanisme profond de l'action antimitotique de la colchicine reste à trouver. Considérant les effets antigoutteux classiques de l'alcaloïde, l'un d'entre nous a émis l'hypothèse que c'est au niveau du métabolisme des acides nucléiques que pourrait se situer la lésion biochimique génératrice de l'arrêt des mitoses en métaphase (action stathmocinétisante). Dans une première série de recherches dans cette direction, notre attention s'est portée vers les systèmes enzymatiques impliqués dans le métabolisme nucléique, et en particulier vers le système de la désoxyribonucléase dont nous avons étudié les variations d'activité dans le plasma sanguin au cours de l'intoxication expérimentale par la colchicine et la N-désacétylcolchicine chez la Souris.

Nous avons choisi des souris isogéniques lignée XLII, en raison de l'activité NDasique neutre relativement élevée que présente spontanément leur plasma et de la relative constance de cette activité ([1]). Vingt-cinq animaux, âgés de deux mois, reçoivent, par voie intrapéritonéale, 0,2 ml d'une solution aqueuse de colchicine à 0,1 mg/ml, soit 20 μg par souris et sensiblement 1 mg par kilogramme de poids corporel. Ils sont divisés en cinq lots dont un lot témoin sacrifié au temps 0, les autres l'étant respectivement 1 h, 5 h, 9 h et 23 h après l'injection. Sur chaque souris, on prélève 0,4 ml de sang par ponction sinusale, au moyen d'une pipette Pasteur légèrement héparinée, selon la technique de Riley ([2]). Pour chaque lot d'animaux, on recueille ainsi environ 2 ml de sang. Après centrifugation à 4 000 t/mn pendant 10 mn à + 4°, le plasma est décanté et la détermination de l'activité DNasique y est effectuée selon la technique de Kurnick légèrement modifiée ([3]).

Parallèlement, dans le but d'apprécier l'atteinte hépatique, nous avons déterminé, à l'aide de la technique de Reitman et Frankel ([4]), l'activité du système transaminasique G. P. T. responsable du transfert d'un groupe aminé de l'alanine à l'acide α-cétoglutarique selon la réaction



acide α-cétoglutarique + alanine → glutamine + acide pyruvique.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

	Lots témoins.	Lots sacrifiés à des temps divers après l'injection de colchicine. 1 h.	5 h.	9 h.	23 h.
DNase I (U. K./ml)...........	0,25	0,17	0,27	0,39	0,19
Transaminase GPT (U. F./ml) ..	36	65	92	80	80

La lecture de ce tableau révèle une légère chute de l'activité désoxyribonucléasique plasmatique; cette chute est passagère, mais elle se retrouve constamment dans les diverses séries expérimentales; elle est accompagnée d'une augmentation beaucoup plus prolongée de l'activité transaminasique G. P. T.

Nous basant sur les résultats des travaux de Wroblewski et La Due ([5]), concernant les rapports entre le taux des transaminases sériques et l'état du parenchyme hépatique, nous avons attribué cette augmentation à l'hépatotoxicité de la colchicine, démontrée, entre autres, par Rossi ([6]). Pour vérifier le bien-fondé de notre hypothèse, nous avons étudié comparativement la N-désacétylthiocolchicine ([7]) qui, pour une toxicité environ 100 fois moindre, possède un pouvoir antimitotique seulement 12 à 13 fois plus faible [([8]), ([9])].

Vingt-cinq souris, lignée XLII, reçoivent, par voie intrapéritonéale, 0,2 ml d'une solution aqueuse de N-désacétylthiocolchicine à 1,25 mg/ml, soit 0,25 mg par souris et sensiblement 12,5 mg/kg. Sur des prélèvements effectués comme précédemment, les activités DNasiques et transaminasiques sont déterminées. Les résultats obtenus sont condensés dans le tableau ci-dessous :

	Lots témoins.	Lots sacrifiés à des temps divers après l'injection de N-désacétylthiocolchicine. 1 h.	5 h.	9 h.	23 h.
DNase I (U. K./ml)...........	0,23	0,14	0,20	0,24	0,24
Transaminase GPT (U. F./ml) ..	43	28	41	52	50

Sa lecture montre clairement que la N-désacétylthiocolchicine provoque, comme la colchicine, une chute passagère de l'activité DNasique, mais sans entraîner d'augmentation de l'activité transaminasique G. P. T., ce qui s'inscrit en faveur de notre hypothèse concernant la relation entre ce dernier effet et la toxicité. Quant à la baisse d'activité DNasique provoquée par les deux composés, elle pourrait être en rapport avec leur activité antimitotique.

Avant de poursuivre nos recherches pour confirmer cette seconde hypothèse, nous avons voulu nous assurer que la baisse d'activité DNasique du plasma dans l'heure qui suit l'injection des deux composés n'était pas due à la présence dans ce liquide d'une concentration élevée de colchicine ou de N-désacétylthiocolchicine. Dans ce but, nous avons effectué deux séries d'expériences, *in vitro*, en mettant en œuvre des concentrations des

deux colchiciniques considérablement supérieures à celles pouvant être atteintes dans le plasma lors des expérimentations *in vivo*.

1° A deux échantillons de 0,5 ml de plasma de souris non traitées, nous avons ajouté respectivement 100 et 500 μg de colchicine. Pour chacune des deux doses, la mesure de l'activité DNasique a donné des nombres identiques à ceux obtenus avec le plasma sans colchicine.

2° A deux autres échantillons de 0,5 ml de plasma de souris non traitées, nous avons ajouté respectivement 500 et 1 000 μg de N-désacétylthiocolchicine. Comme dans les essais avec la colchicine, nous n'avons observé aucune inhibition.

Ces résultats démontrent l'absence d'action inhibitrice *in vitro* de la colchicine et de la N-désacétylthiocolchicine sur la DNase plasmatique, ce qui nous fait penser que l'action inhibitrice constatée *in vivo* est attribuable aux produits du métabolisme de ces deux composés ou relève d'un mécanisme indirect.

Le fait saillant mis en évidence par ces premières recherches est la chute d'activité DNasique du plasma provoquée chez la Souris par la colchicine et la N-désacétylthiocolchicine. Si notre hypothèse d'un rapport entre cet effet et l'activité antimitotique était confirmée par d'autres constatations, il serait peut-être possible d'en déduire des applications pratiques pour l'évaluation de l'efficacité des dérivés colchiciniques en chimiothérapie anticancéreuse. La mise en œuvre combinée des deux tests à la DNase et à la transaminase pourrait en effet permettre de prévoir, au moins dans une certaine mesure, la dose nécessaire à la manifestation d'une action antimitotique de ces dérivés, sans retentissement toxique notable, en particulier au niveau du foie. La dose idéale serait celle qui produirait une chute maximale de l'activité DNasique, sans modification significative de l'activité transaminasique G. P. T. D'autre part, la surface totale du graphique représentant la chute d'activité DNasique pourrait être un élément d'appréciation du temps d'action des dérivés colchiciniques et fournir des indications utiles quant à la périodicité à donner à leur administration dans un but thérapeutique.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) C. BOHUON, *Thèse Doct. État en Pharm.*, Paris, avril 1961.
(2) V. RILEY, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 104, 1960, p. 751.
(3) C. BOHUON et J. Y. LE TALAER, *Path. et Biol.*, 8, 1960, p. 2335.
(4) S. REITMAN et S. FRANKEL, *Amer. J. Clin. Path.*, 28, 1957, p. 1.
(5) F. WROBLEWSKI et J. S. LA DUE, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 91, 1956, p. 569.
(6) S. ROSSI, *Experientia*, 6, 1950, p. 306.
(7) L. VELLUZ et G. MULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 755.
(8) R. JEQUIER et D. BRANCENI, *Arch. Intern. Pharmacod. et Thér.*, 103, 1955, p. 243.
(9) R. TRUHAUT et R. SARACINO, *Giornale italiano di Chemoterapia*, 34, 1956, p. 434.

(*Unité de Chimiothérapie de l'Institut Gustave Roussy* et *Laboratoire de Toxicologie de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PHYSIOLOGIE BACTÉRIENNE. — *Oxydation du paranitrophénol par certaines mycobactéries.* Note (*) de MM. **Jean Guillaume**, **Albert Tacquet** et **Bernard Kuperwaser**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le paranitrophénol est transformé par une bactérie acidorésistante en un dérivé brun identifié comme étant le 4-nitropyrocatéchol.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons signalé la propriété que possèdent certaines souches bactériennes de transformer, en culture sur milieu contenant des sels ferriques (milieu de Dubos), le paranitrophénol (PNP) en un dérivé coloré en brun roux. Les bactéries provoquant cette transformation sont acidorésistantes et appartiennent à l'espèce décrite en 1906 par Pellegrino ([2]). Nous avons tenté d'identifier le produit obtenu par l'étude des modalités de sa formation et de ses propriétés chimiques. En effet, il pouvait s'agir d'une dégradation liée à la présence de la fonction nitrée telle qu'elle a été signalée chez certaines *Nocardia* et Corynebactéries [([3]), ([4])], de sa réduction [([5]), ([6])] ou de l'oxydation du noyau aromatique conduisant aux phénols ([7]).

Mode opératoire. — Les cultures sont réalisées à 37°C sur milieu de Dubos agité.

Les expériences faisant intervenir les bactéries non proliférantes sont effectuées en fioles de Warburg avec des cellules en phase logarithmique de croissance, lavées deux fois et mises en suspension dans du tampon phosphate 0,15 M à pH 7,2. Le 4-nitropyrocatéchol est dosé au spectrophotomètre à 525 mμ après alcalinisation par un volume égal de soude normale; à cette longueur d'onde, le PNP ne présente aucune absorption.

Modalités de la réaction. — 1° *Bactéries en culture.* — La quantité de produit coloré formé en culture agitée est maximale en présence de 50 μg de PNP par millilitre (*fig.* 1). La courbe exprimant le pourcentage de PNP transformé en fonction de la concentration initiale en PNP a sensiblement la même allure que celle donnant l'intensité de la culture. Cependant la vitesse de réaction n'est pas toujours proportionnelle à la croissance : en particulier, lorsque l'aération est juste suffisante pour permettre une bonne croissance bactérienne, la transformation du PNP est lente. Une culture abondante et une oxygénation très importante sont donc indispensables. Par ailleurs, l'addition de phénol au milieu de culture à la concentration de 50 μg/ml, accélère considérablement la réaction.

2° *Bactéries non proliférantes.* — On retrouve la même influence à l'aération que chez les bactéries en culture. La comparaison des courbes de la figure 2 indique que lorsque la consommation d'oxygène des cellules est plus grande, la transformation est plus rapide (en présence de 50 μg

de PNP par millilitre); il semble que le PNP à plus forte concentration (250 μg/ml), soit, en diminuant la respiration, le propre inhibiteur de sa transformation; les réducteurs bloquent la réaction tandis que le phénol et l'acide parahydroxybenzoïque l'accélèrent; il faut noter que cette accélération correspond à une augmentation de la consommation

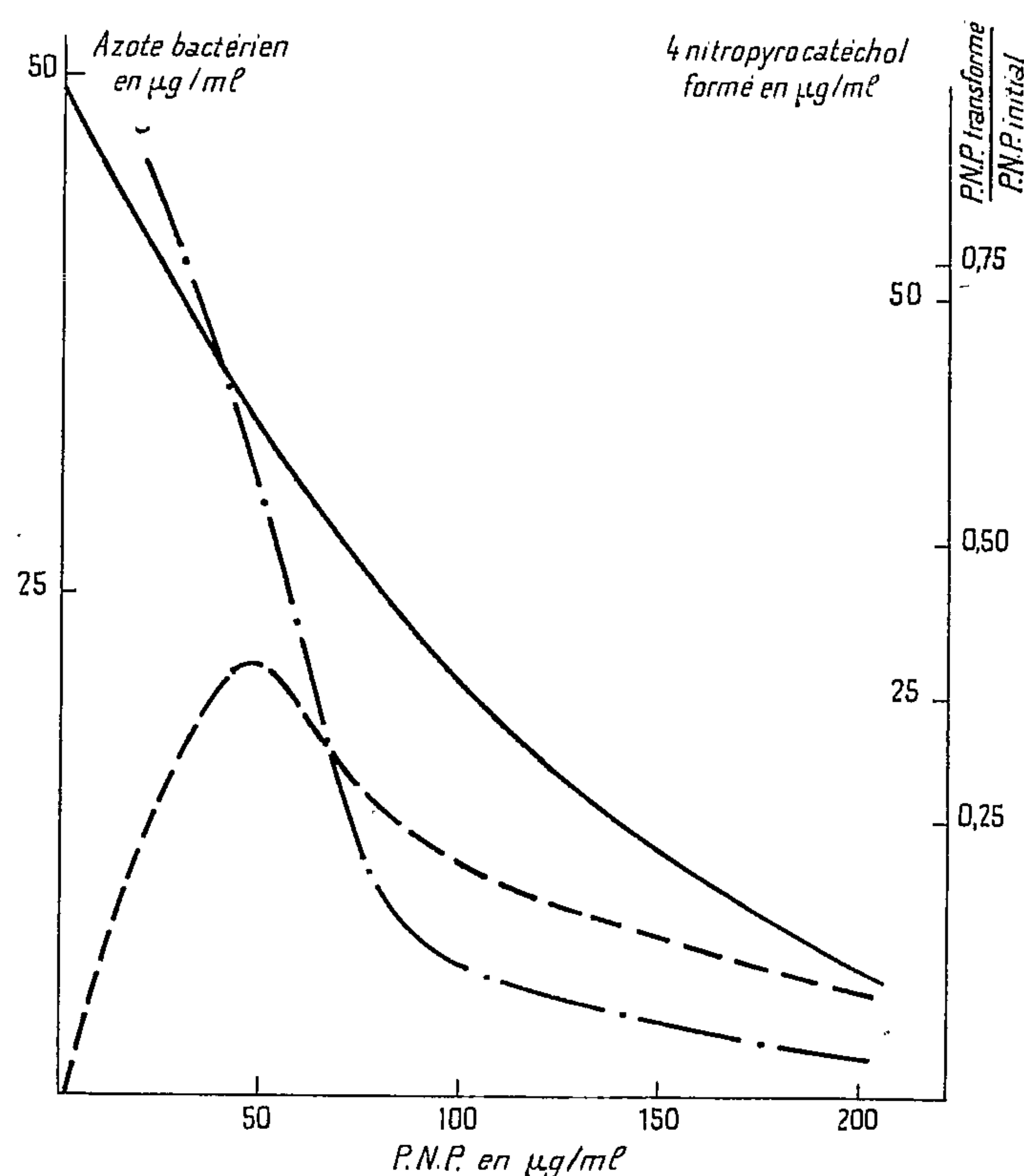


Fig. 1. — Transformation du PNP par les bactéries après 90 h de culture sur milieu de Dubos.

En trait plein : Intensité de la culture exprimée en azote bactérien par millilitre.
En tirés : 4-nitropyrocatéchol formé.
En pointillés : Rapport du PNP transformé sur le PNP initial.

d'oxygène (*fig.* 2). Par contre, les autres phénols, en particulier les dinitrophénols, n'exercent pas la même action, ce qui n'est pas en faveur d'une action directe du phénol sur la respiration. Enfin, il n'a pas été possible de déterminer si la transformation du PNP est due à un système enzymatique induit.

Identification du produit de dégradation. — Parmi les nombreux substrats essayés à la place du PNP, seul le métanitrophénol nous a donné le même produit final; (le paraaminophénol détermine lui aussi une coloration brune, mais sa nature chimique est différente). Il semble donc logique de penser qu'il s'agit du produit commun de l'oxydation du méta et du paranitrophénol, c'est-à-dire du 4-nitropyrocatéchol.

Nous avons procédé à son isolement par extraction à l'éther en milieu acide, précipitation par l'acétate de plomb puis libération par l'hydrogène sulfuré et cristallisation dans le benzène sous forme de cristaux jaune brun dont le point de fusion est compris entre 171 et 175°C.

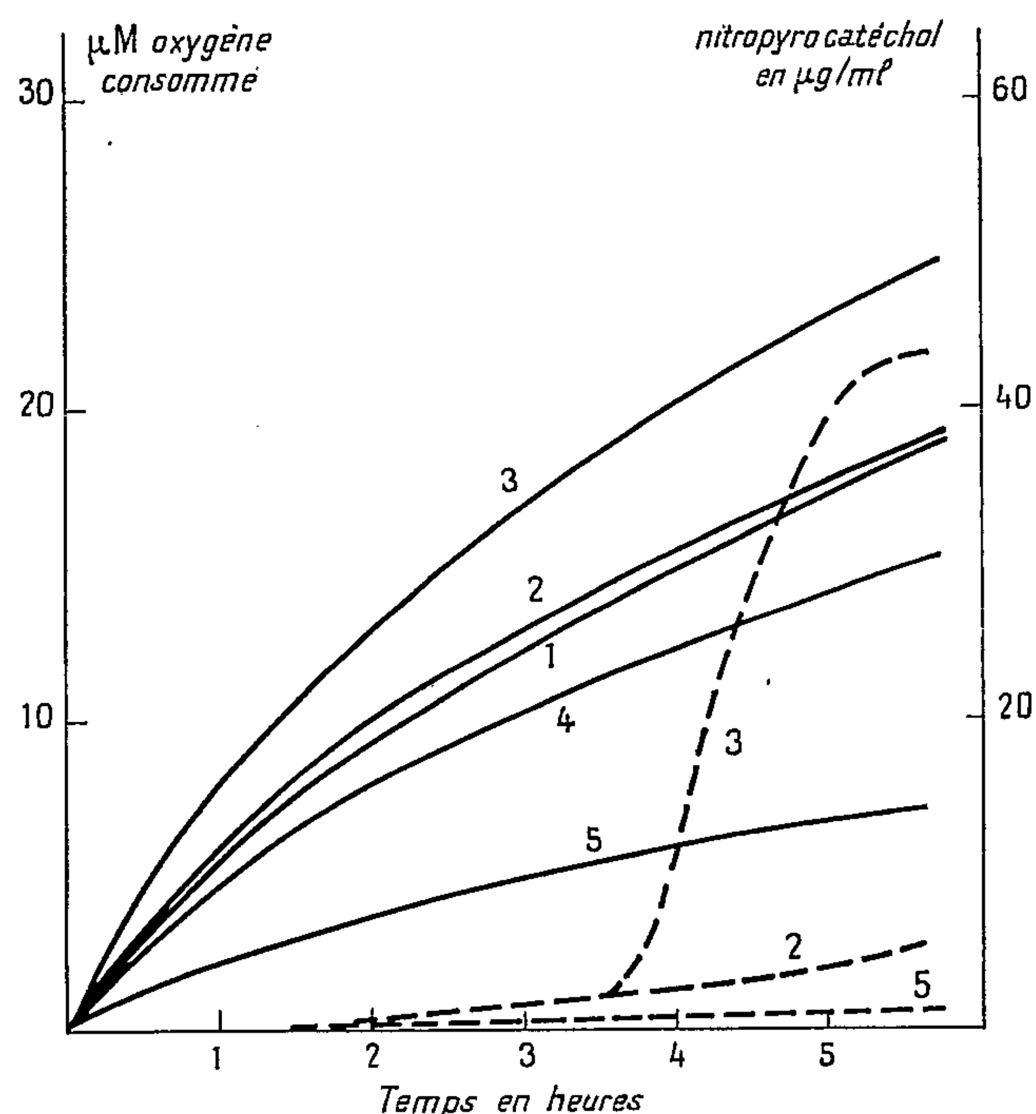


Fig. 2. — Consommation d'oxygène et formation de 4-nitropyrocatéchol en fioles de Warburg (0,445 mg d'azote bactérien par fiole).
En pointillés : 4-nitropyrocatéchol formé.
En traits pleins : Consommation d'oxygène (1) en absence de substrat; (2) en présence de PNP : 50 µg/ml; (3) PNP : 50 µg/ml + phénol 50 µg/ml; (4) PNP : 100 µg/ml; (5) PNP : 250 µg/ml.

Il a été comparé au 4-nitropyrocatéchol que nous avons préparé par synthèse suivant la technique de Cardwell ([8]). Les deux substances présentent le même point de fusion, se colorent en brun en présence de sels ferriques et en rouge vif par addition de soude; leurs spectres d'absorption sont superposables et leurs R_f déterminés par chromatographies dans cinq solvants différents sont identiques.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) A. Tacquet, J. Guillaume, F. Tison et B. Kuperwaser, *Ann. Inst. Pasteur Lille*, 12, 1961, p. 221.
(2) Pellegrino, *Ann. Ig. Sperimentale*, 16, 1906, p. 166.
(3) H. L. Jensen et K. Gundersen, *Nature*, 275, 1955, p. 341.
(4) R. B. Cain, *J. Gen. Microb.*, 19, 1958, p. 1.
(5) Y. H. Ke. L. L. Gee et N. N. Durham, *J. Bact.*, 77, 1959, p. 593.
(6) N. J. Cartwright et R. B. Cain, *Biochem. J.*, 73, 1959, p. 305.
(7) G. R. Gale, *J. Bact.*, 63, 1952, p. 273.
(8) D. Cardwell et R. Robinson, *J. Amer Chem. Soc.*, 107, 1915, p. 255.

(*Institut Pasteur de Lille.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Stabilité du DNA après la radiovaccination et le traitement sérothérapique des radiolésions cutanées.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur**, Mlle **Liliane Catinot** et Mme **Annick de Vomecourt**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Le traitement des radiolésions cutanées du Rat par vaccination ou par sérothérapie entraîne une stabilisation identique des radiolésions et du DNA.

1. Chez l'animal radiovacciné par l'irradiation successive de deux champs cutanés différents à quelques jours d'intervalle ([1]), les variations du DNA présentent une allure tout à fait différente pour chacun des deux champs irradiés.

Après l'irradiation du premier champ (3 500 r sur un cercle de 2 cm de diamètre), les variations du DNA dans ce tissu irradié correspondent à celles qui ont été exposées dans une Note précédente ([3]), variations

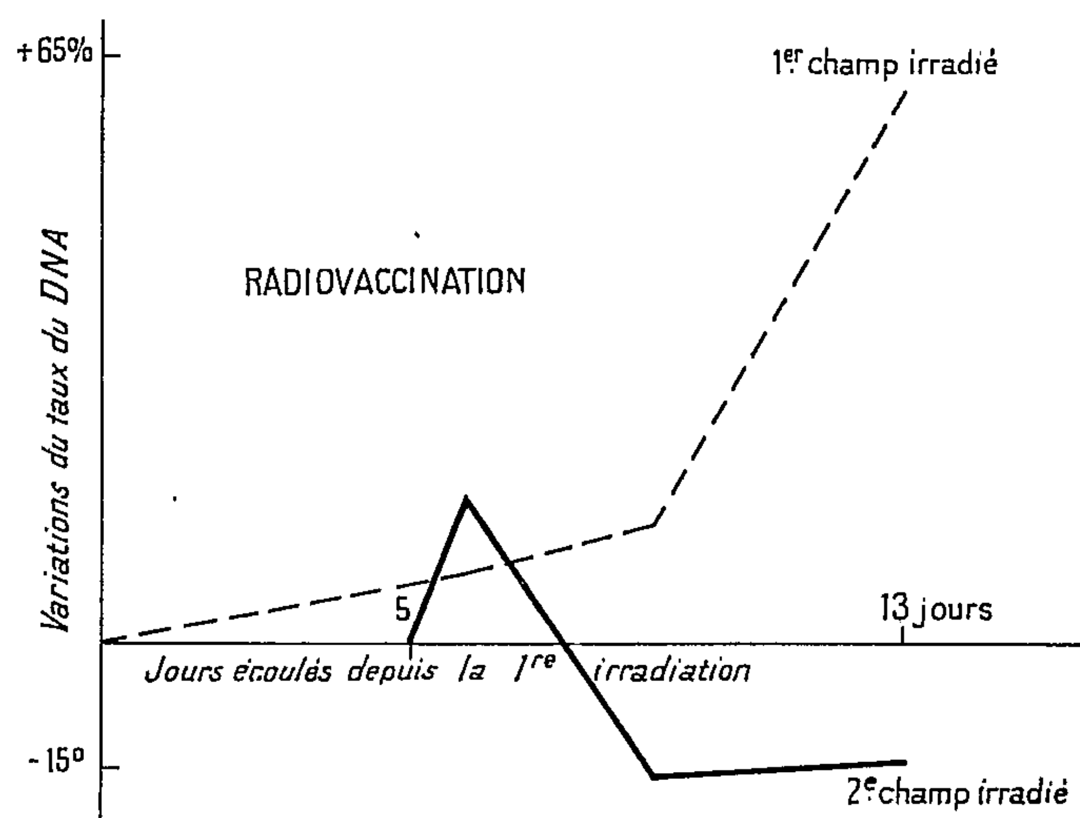


Fig. 1. — Variations du DNA dans chacun des deux champs irradiés.

d'abord faibles pendant une latence d'une dizaine de jours, puis suivies d'une forte augmentation (*fig.* 1). Cette augmentation persiste jusqu'à l'intervention de la deuxième irradiation qui va accélérer la restauration.

Le deuxième champ, irradié 5 jours après le premier, présente un comportement tout différent. Après une légère augmentation immédiate, le taux du DNA se stabilise à un taux inférieur à la normale. On sait déjà que, dans ce deuxième champ, les radiolésions se manifestent d'une façon très atténuée. Les variations parallèles du DNA dans le sérum et dans la peau normale non irradiée sont insignifiantes : tout se passe comme si la distribution générale du facteur de restauration dans tout l'ensemble de

la peau entraînait la réparation rapide des lésions de ce deuxième champ, en y diminuant à la fois l'importance de la lyse et celle de l'intervention du DNA.

2. L'irradiation d'un champ cutané n'entraîne, comme il a été montré [3], que des lésions insignifiantes si elle est immédiatement suivie de l'injection du sérum d'un animal précédemment vacciné (sérum prélevé le 15e jour après l'irradiation du deuxième champ). Dans la peau irradiée, le DNA, après une faible augmentation momentanée, se stabilise à un taux légè-

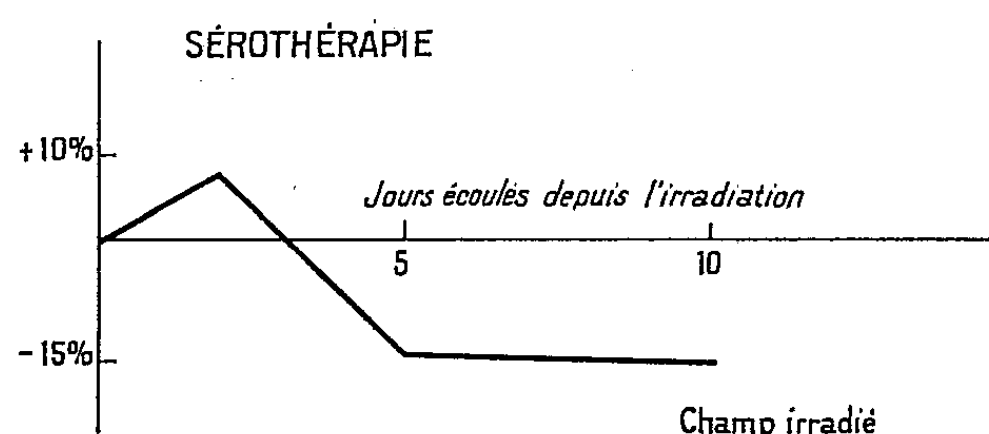


Fig. 2. — Variations du DNA dans le champ irradié et après traitement sérothérapique immédiat.

rement inférieur à la normale (*fig.* 2), en reproduisant exactement l'aspect qui vient d'être observé chez l'animal radiovacciné après l'irradiation de son deuxième champ.

En résumé, la radiovaccination et la sérothérapie entraînent les mêmes effets, à la fois sur l'évolution des lésions et sur le taux du DNA. Cette similitude permet d'attribuer ces résultats à l'intervention d'un même facteur de restauration, qui apparaît dans le sérum de l'animal vacciné et qui conserve ses propriétés quand ce sérum est injecté à un animal quelconque venant de subir une irradiation cutanée.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1881 et 255, 1962, p. 1676.

(2) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1160.

(3) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3609.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JANVIER 1963.

(*Suite.*)

Commission océanographique intergouvernementale. Rapport sur la deuxième session, Paris, 20-28 septembre 1962. Paris, Organisation des Nations unies pour l'éducation, la science et la culture, 1962; 1 fasc. 27 cm.

Le passage des sols ferrugineux tropicaux aux sols ferrallitiques dans les régions Sud-Ouest du Sénégal (République du Sénégal), par R. MAIGNIEN. Reprinted from *African Soils*, vol. VI, nos 2 et 3, 1961; 1 vol. 24 cm.

Göteborgs Kungl. Vetenskaps-och vitterhets-Samhälle. *Reports of the swedish deep-sea expedition* 1947-1948. Edited by HANS PETTERSSON. Vol. II : *Zoology*, fasc. IV : *Mollusca*, by N. H. ODHNER. Vol. VI : *Sediment Cores from the West Pacific;* fasc. V : *Description of Sediment Cores from the Central and Western Pacific with the adjacent Indonesian region*, by ERIC OLAUSSON. Vol. VIII; *Sediment Cores from the Mediterranean Sea and the Red Sea;* fasc. III : *Description of Sediment Cores from the Mediterranean and the Red Sea*, by ERIC OLAUSSON; fasc. IV : *Studies of Deep-Sea Cores*, by ERIC OLAUSSON. Vol. IX : *Sediment Cores from the Indian Ocean;* fasc. II : *Description of Sediment Cores from the Indian Ocean.* Göteborg, Elanders Boktryckeri Aktiebolag; 6 fasc. 30 cm.

Séminaire Bourbaki, 14e année : 1961-1962, fasc. 1, 2 et 3 : *Textes des conférences.* Deuxième édition corrigée. Paris, Secrétariat mathématique, 1962; 3 fasc. 24 cm. (multic).

Fondements de la Géométrie algébrique (Extraits du Séminaire Bourbaki, 1957-1962), par ALEXANDER GROTHENDIECK. Paris, Secrétariat mathématique, 1962; 1 fasc. 27 cm (multic.).

Institut français des combustibles et de l'énergie. *Journée du dépoussiérage des fumées et gaz industriels*, 18 juin 1954. *Journées de l'utilisation thermique rationnelle de la vapeur d'eau*, 8, 9, et 10 décembre 1955. *Journées de la combustion des combustibles solides et pulvérisés*, 4 au 7 décembre 1957, tomes I et II. Compte rendu établi par MARCEL VÉRON et HENRI PERDON. *Journées internationales des gaz et matériaux humides*, 25, 26 et 27 juin 1959. Compte rendu établi par MARCEL VÉRON et HENRI PERDON. *Journées internationales de la transmission de la chaleur*, 19 au 24 juin 1961, organisées avec le concours de la Société française des Thermiciens. Compte rendu établi par MARCEL VÉRON et HENRI PERDON. Tome 1 : *Conduction. Rayonnement. Convection.* Paris, Institut français des combustibles et de l'énergie; 6 vol. 27 cm.

Identité des corrections de pesanteur appliquées aux altitudes dans les pays de l'Europe de l'Est et en France, par JEAN VIGNAL et OVE SIMONSEN. Copenhague, R. Anthonsen, 1962; 1 fasc. 29,5 cm.

L'Office de la Recherche scientifique et technique Outre-mer et les recherches scientifiques et techniques en vue du développement économique et social en Afrique et à Madagascar. Paris, 1962; 1 fasc. 27 cm.

Contribution de l'Institut Pasteur d'Algérie à la connaissance humaine du Sahara, 1900-1960, par EDMOND SERGENT et LOUIS PARROT. Alger, Institut Pasteur d'Algérie, 1961, 1 vol. 25 cm.

Studies in mathematical analysis and related topics. Essays in honor of George Pólya. Stanford, California, University Press, 1962; 1 vol. 24 cm.

Ministère de l'Agriculture. Direction générale du Génie rural et de l'Hydraulique agricole. *Bulletin technique du Génie rural,* nº 59. *Méthode rapide d'évaluation des quantités de strontium* 90 *et d'yttrium* 90 *dans le cas où ces deux radioéléments ne sont pas nécessairement en équilibre radioactif,* par J. BOURRIER, P. BOVARD et A. GRAUBY. Paris, Centre de Recherches et d'Expérimentation de Génie rural, 1962; 1 fasc. 27 cm.

Histoire de la Médecine et du livre médical, par ANDRÉ HAHN, PAUL DUMAITRE, JANINE SAMION-CONTET. Préface de JULIEN CAIN. Introduction de LÉON BINET. Paris, Olivier Perrin, 1962; 1 vol. 28 cm.

Problèmes et controverses. *Sur la clarté des démonstrations mathématiques,* par FRANÇOIS ROSTAND. Paris, Librairie philosophique J. Vrin, 1962; 1 vol. 22,5 cm.

Les insecticides de synthèse, par JEAN LHOSTE. Paris, Institut de Phytopharmacie, 1962; 1 vol. 26,5 cm.

Elementi di biologia generale, par UMBERTO D'ANCONA. Sesta edizione. Padova, C.E.D.A.M., 1952; 1 vol. 25 cm.

Hydrologie de surface, par M. ROCHE. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 27 cm.

Décomposition des lois de probabilités, par Y.-V. LINNIK, in *Monographies internationales de Mathématiques modernes,* 3. Paris, Gauthier-Villars, 1962; 1 vol. 24 cm.

Deuxième congrès de l'Association française de calcul et de traitement de l'information, Paris, 18-20 octobre 1961. Paris, Gauthier-Villars, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

Les fonctions pseudo-aléatoires, par JEAN-BASS, in *Mémorial des Sciences mathématiques,* fasc. CLIII. Paris, Gauthier-Villars, 1962; 1 fasc. 24 cm.

Encyclopédie entomologique, série A, XXXVIII : *Étude biologique des scolytides des Conifères,* par CONSTANTIN CHARARAS. Préface de PIERRE-PAUL GRASSÉ. Paris, Éditions Paul Lechevalier, 1962; 1 vol. 25 cm.

Publication de l'Observatoire d'Abbadia. *Mouvements propres de* 1529 *étoiles de repère de la zone du catalogue photographique de Bordeaux,* par LOUIS ETCHEGORRY et MARTIN TELLECHEA. Extrait du *Journal des Observateurs,* vol. 45, nº 11, 1962; 1 fasc. 27 cm.

La chapelle du collège des Quatre-nations. Le tricentenaire d'un bâtiment, 1662-1962 : *La coupole de l'Institut de France.* Paris, Éditions Vincent, Fréal et Cie, 1963; 1 plaquette 24 cm.

(A Suivre.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 FÉVRIER 1963.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

CORRESPONDANCE.

Mme **René Bastien** adresse des remercîments pour la distinction accordée aux travaux de son mari en 1962.

Le Secrétaire général de la **Société des Océanistes** adresse des remercîments pour la subvention attribuée à cette Société en 1962.

L'Académie est informée

— de la prochaine réunion que la **Société française de physiologie végétale** tiendra à Orsay, le 9 mars 1963 et qui sera consacrée à un Colloque sur quelques aspects du métabolisme des protides, et de la réunion suivante, qui aura lieu à Antibes, le 11 mai, sur des problèmes de nutrition étudiés en milieu méditerranéen;

— des **Jahrestagung 1963**, organisés par la « Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen » (DECHEMA), à Frankfurt am Main, les 25 et 26 avril.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Solomon Lefschetz** adresse à l'Académie son Ouvrage intitulé : *Differential equations : geometric theory*, qui constitue le volume VI de la collection *Pure and applied mathematics*.

M. **Charles Juge-Chapsal**, Président de l'Académie des sciences, belles-lettres et arts de Clermont-Ferrand, adresse en hommage à l'Académie le texte des discours prononcés en la séance publique solennelle tenue par cette Académie le 4 juin 1962.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées ou multicopiées de la Correspondance :

1° Jacqueline Lelong-Ferrand. *Géométrie différentielle.* (*Tenseurs. Formes différentielles.*)

2° Que sais-je? *La gravimétrie*, par Jean Goguel.

3° H. Geslin. *Importance du gel en agriculture et lutte contre les gelées.* Conférence donnée au Palais de la Découverte le 23 juin 1962.

4° Roger Ulrich. *Les progrès récents dans la conservation des produits horticoles par le froid.* Conférence donnée le 4 juillet 1962.

5° Commissariat à l'énergie atomique. *Contribution à l'étude de la transformation* $\beta \leftarrow \alpha$ *dans l'uranium et ses alliages*, par Henri Aubert (Thèse, Paris).

6° Servicio geografico del ejercito (Madrid). Archivo de planos. *Catalogo de Atlas.*

7° National Academy of sciences. National research council (Washington). *A review of space research.*

8° *Bulletin des professeurs du Lycée d'État de garçons de Mulhouse*, n° 1.

9° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Pamjatniki literatoury narodov Vostoka (Monument de la littérature des peuples de l'Orient). Texte. Série mineure. II. Institut des peuples d'Asie. Omar Khaïïam. *Traktaty* (*Les traités*).

10° Académie des sciences du Turkmenistan. Semën Romanovitch Sergienko, Evgraf Venediktovitch Lebedev. *Ëkary molekouljar ouglevodorodlaryn setchijilik katalitik degidrogenizatsijasy* (*Déshydrogénation catalytique sélective des hydrocarbures macromoléculaires*).

11° Id. Institut de géologie. Mikhail Josifovitch Mandel'chtam, Leonilla Pavlovna Markova, Toty Rozyevna Rozyeva, Nina Evgen'evna Stepanaïtys. *Ostrakody pliotsenovykh i postpliotsenovykh otlojeniï Tourkmenistana* (*Ostracodes des sédiments pliocènes et postpliocènes du Turkmenistan*).

12° Institut de zoologie et de parasitologie. Oleg Pavlovitch Bogdanov. *Presmykaiouchtchiesja Tourkmenii* (*Reptiles du Turkmenistan*).

13° Id. Jardin botanique. *Dekorativnye rastenija dlja ozelenenija Tourkmenii* (*Plantes décoratives du Turkmenistan*).

14° Id. Institut de chimie. *Troudy Instituta khimii.* I. (*Travaux de l'Institut de chimie*, I).

15° *Ibn Al-Nafis et la circulation pulmonaire*, par Gaston Wiet. (Multicopie).

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Charles Fehrenbach** est élu Correspondant pour la Section d'Astronomie en remplacement de M. *Jan Hendrik Oort*, élu Associé étranger.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Chimie, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Gabriel Bertrand* :

En première ligne...........	M.	**Jean Roche.**
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*...	MM.	**Maurice-Marie Janot.** **Paul Laffitte.**
En troisième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*...	MM.	**Alain Horeau.** **Edgar Lederer.** **Charles Prévost.**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaîne séance.

La séance est levée à 17 h 5 m.

L. B.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

VIROLOGIE. — *Sur l'action des lactogammaglobulines spécifiques dans la poliomyélite expérimentale du Singe.* Note (*) de MM. **Pierre Lépine, J.-André Thomas,** Mlle **Yvonne Caraes,** M. **Jean Leclerc,** Mlle **Giovanna Ceolin** et M. **Philippe Sizaret** (1).

Les lactogrammaglobulines antipoliomyélitiques obtenues par immunisation intramammaire de la Vache sont efficaces pendant toute l'incubation de la poliomyélite expérimentale du Singe. Leur action cesse une fois apparues les paralysies et le cours de la maladie n'est pas sensiblement modifié. Les lactogrammaglobulines purifiées concentrées se sont montrées plus efficaces que le sérum bovin brut de même titre. Le sérum équin a fait preuve d'une moindre efficacité et a provoqué des accidents d'intolérance paraissant liés à des anticorps anticellulaires.

L'inoculation intramammaire à la Vache de germes pathogènes [Campbell et coll. (2); Campbell et Petersen (3)] pour l'immunisation des Bovidés (immunité diathélique) et la production de lactogammaglobulines est applicable au virus de la fièvre aphteuse [J.-A. Thomas et J. Leclerc (4), (5)] : le titre élevé des anticorps contenus dans le lactosérum permet par injection à des animaux de même espèce une prophylaxie de la maladie particulièrement efficace [J.-A. Thomas et J. Leclerc (6)].

Il a été montré [P. Lépine, J.-A. Thomas et J. Leclerc (7)] que la même méthode d'inoculation permettait l'obtention, parallèlement aux anticorps sériques, de lactogammaglobulines (LGG) de titre élevé contre le virus de la poliomyélite (qui ne détermine pas d'infection clinique chez les Bovidés) et que celles-ci permettaient la prévention de la poliomyélite expérimentale du Singe. Nous avons cherché à préciser les limites dans lesquelles s'exerçait l'action prophylactique des LGG bovines, à comparer leur action avec celle du sérum de cheval [Raynaud et coll. (8)] utilisé dans des conditions analogues, et à tenter d'arrêter l'extension des paralysies une fois celles-ci instaurées.

Nos essais ont été pratiqués sur des babouins (*Cynocephalus papio*) qui ont reçu par voie intracérébrale 0,5 ml d'une suspension à 10^{-2} de moelle de singe ayant succombé à la poliomyélite, la souche du virus utilisée (souche Mahomey, du type 1) normalement entretenue sur culture de rein de singe ayant subi préalablement à l'expérience plusieurs passages sur l'animal pour lui conférer une virulence élevée. Le tableau I permet de juger la sévérité de l'épreuve. Il montre que dans ces conditions l'incubation de la maladie est de 6 à 11 jours. Sur 16 singes témoins, 7 ont succombé avant le 6e jour de la maladie, 4 ont fait des paralysies étendues

graves qui ont conduit à les sacrifier à l'agonie ou une fois leur état stabilisé; 4 ont survécu avec des séquelles paralytiques; un seul a guéri sans séquelle.

Un nombre égal de 16 cynocéphales a été traité par les LGG : parmi eux, 12 ont reçu une injection unique de 40 ml de LGG ayant un titre neutralisant de 160 000, à des intervalles allant de 48 à 168 h après l'infection (tableau II). Les quatre derniers singes étaient déjà atteints de paralysies débutantes lorsqu'ils ont reçu le sérum, et la dose a été répétée après 24 h : ils figurent dans le tableau III.

TABLEAU I.

Singes témoins.

Nos	Durée de l'incubation et évolution de la maladie.
1.......	Paralysé le 6e jour; mort le 7e jour
2.......	» 6e » » 8e »
3.......	» 7e » » 10e »
4.......	» 7e » » 10e »
5.......	» 8e » » 9e »
6.......	» 8e » ; paraplégique le 11e jour; quadriplégique le 12e jour; sacrifié le 20e jour
7.......	Paralysé le 8e jour; mort le 13e jour
8.......	» 8e » ; amélioration le 14e jour; reste paraplégique; sacrifié le 20e jour
9.......	Paralysé le 9e jour; mort le 11e jour
10.......	» 10e » ; (patte post. g.); paraplégique le 13e jour; sacrifié le 20e jour
11.......	Nystagmus et tremblement le 10e jour; incoordination les jours suivants avec paralysie partielle patte post. dr.; survit avec séquelle
12.......	Paralysé le 11e jour; survit avec une paraplégie marquée malgré récupération partielle
13.......	Paralysie le 11e jour; paralysie d'emblée avec extension progressive; sacrifié agonisant le 18e jour
14.......	Du 10e au 15e jour : nystagmus, tremblement, hésitation à sauter; guérison sans séquelles au 16e jour
15.......	Paralysé le 11e jour, après une forme rapidement extensive, récupère en partie mais reste totalement paraplégique
16.......	Paralysé le 12e jour; paraplégie d'emblée avec incoordination des membres sup., sans amélioration au 20e jour

Nos résultats appellent les commentaires et remarques suivantes :

1° L'injection sous-cutanée d'une dose unique de 40 ml de LGG d'un titre élevé empêche l'apparition des paralysies pendant la période d'incubation de la maladie provoquée par inoculation intracérébrale de poliovirus chez le Cynocéphale. Elle est encore efficace, mais à un moindre degré et plus irrégulièrement, chez les animaux présentant des signes prémonitoires de la paralysie, à un stade où la moitié des témoins sont déjà paralysés ou morts.

2° Cette action protectrice cesse dès l'apparition des paralysies; l'injection des doses élevées de LGG aux animaux déjà paralysés ne modifie pas le cours de la maladie qui évolue chez les traités sensiblement comme chez les témoins : tout au plus peut-elle en allonger un peu le cours.

Ces constatations confirment des conclusions anciennes [P. Lépine ([9])]. Elles ne paraissent pas concorder avec les recherches récentes d'auteurs opérant avec un immunsérum obtenu chez le Lapin [Liu et coll. ([10]); Colio et coll. ([11])], dont nous n'avons pu jusqu'ici reproduire les résultats.

TABLEAU II.

Singes traités préventivement.

(Une injection unique de 40 ml LGG.)

Nos	Nombre d'heures avant traitement.	Résultat.
17.......	48	Pas de maladie : prévention complète
18.......	48	» » »
19.......	72	» » »
20.......	72	» » »
21.......	96	» » »
22.......	96	Nystagmus, tremblement à 190 h; paralysé le 8e jour; mort le 11e jour
23.......	120	Au 8e jour : ataxie, tremblement : pas de paralysie; normal le 11e jour
24.......	120	Paralysé le 9e jour; mort le 10e jour
25.......	144	Parésie du train postérieur le 9e jour; guéri le 13e jour
26.......	144	Présente déjà de l'ataxie et des tremblements au moment de l'injection; paralysie le 10e jour, évoluant lentement; mort le 17e jour
27.......	168	Tremblements, ataxie le 9e jour; parésie de la patte post. dr. le 10e jour; guérison avec parésie résiduelle le 14e jour
28.......	168	Au 9e jour : parésie du train postérieur qui n'évolue pas les jours suivants, et est guérie le 18e jour

TABLEAU III.

Singes traités curativement

(deux injections de 40 ml de LGG à 24 h d'intervalle) dès l'apparition des premières paralysies.

Nos	Jour du traitement.	Résultat.
29.......	8e	Les paralysies apparaissent à la 192e heure et l'animal est aussitôt traité; évolution progressive, mort le 14e jour
30.......	9e	Monoplégie brachiale dr.; quadriplégie le 11e jour, mort le 13e jour
31.......	10e	Paralysies extensives; mort le 13e jour
32.......	11e	La paralysie évolue en paraplégie complète en 24 h; l'animal survit, mais reste paraplégique

3° Dans des essais comparatifs, en employant un immunsérum de cheval de titre élevé, nous n'avons pu assurer la protection du singe au-delà de la 48e heure après l'inoculation intracérébrale. En outre, le sérum a été mal toléré, donnant au lieu d'injection de larges placards avec des

phénomènes inflammatoires allant jusqu'à la nécrose de la paroi. Il est probable que dans ce cas l'échec de la prophylaxie tardive est due à la lenteur de résorption du produit injecté et à la présence d'anticorps anticellulaires résultant de la nécessité chez le Cheval d'injecter des doses de cultures de virus près de 100 fois plus élevées que dans le cas de l'immunisation intramammaire de la Vache.

4° Dans un essai (non rapporté ici), nous avons employé, au lieu de LGG bovines, le sérum brut des mêmes animaux présentant lui-même un titre très élevé en anticorps; les résultats, quoique meilleurs que ceux obtenus avec le sérum de cheval n'ont pas été aussi bons qu'avec les LGG, la protection cédant pratiquement lorsque l'injection est différée de 80 h. Étant donné l'identité généralement admise des anticorps du lait et du sang, cette apparente contradiction nous semble résulter du fait que les LGG sont par leur mode d'extraction soumises à une purification qui peut, par rapport au sérum brut, faciliter leur résorption au point d'injection et leur diffusion dans l'organisme. Les injections de LGG n'ont pas provoqué d'induration ou d'inflammation locale. Nous n'avons pas employé la voie d'administration endoveineuse, efficace chez les Bovidés (6) mais jugée contre-indiquée dans le cas d'emploi d'un sérum hétérologue.

Nos résultats confirment la valeur de la méthode d'immunisation intramammaire des Bovidés pour l'obtention des lactogammaglobulines antipolio d'un titre élevé, applicables à la prévention de la poliomyélite expérimentale du Singe. Ils montrent l'efficacité de la méthode jusqu'à l'apparition des paralysies, mais non au-delà de ce stade. Ces constatations sont de nature à limiter la sérothérapie de la poliomyélite à sa prophylaxie, à l'exclusion du traitement des paralysies déclarées. Dans l'éventualité d'application à l'Homme, la question de la tolérance des lactogammaglobulines bovines par l'organisme humain demeure entière.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) Avec la collaboration technique de M. Louis Chaumont.

(2) B. Campbell, M. Sarwar et W. E. Petersen, *Science*, 125, 1957, p. 932.

(3) B. Campbell et W. E. Petersen, *Die Umschau*, 14, 1958, p. 435.

(4) J. A. Thomas et J. Leclerc, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1690.

(5) J.-A. Thomas et J. Leclerc, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2785.

(6) J.-A. Thomas et J. Leclerc, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2534.

(7) P. Lépine, J.-A. Thomas et J. Leclerc, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3467.

(8) M. Raynaud, M. Digeon, P. Lépine, L. Nicol, R. Corvazier et M. Cheyroux, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3288.

(9) P. Lépine, *Presse méd.*, n° 38, 1943, p. 557.

(10) O. C. Liu, J. E. Carter, B. E. Sanders, E. C. Smith et B. Hampil, *Brit. J. exp. Path.*, 40, 1959, p. 133-144.

(11) L. G. Colio, B. R. Criley et L. L. Coriell, *J. Immunol.*, 80, 1958, p. 278-281.

(*Institut Pasteur, Service des Virus et Sorbonne, Laboratoire de Biologie cellulaire.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur quelques groupes et homomorphismes de groupes associés à un demi-groupe.* Note (*) de M. **Julio Rafael Bastida**, transmise par M. Waclaw Sierpinski.

Nous considérons dans ce travail un demi-groupe D. Deux éléments x et y de D sont dits $\mathcal{H}$-équivalents si et seulement si $\mathrm{D}x \cup \{x\} = \mathrm{D}y \cup \{y\}$ et $x\mathrm{D} \cup \{x\} = y\mathrm{D} \cup \{y\}$.

Notations et définitions. — La $\mathcal{H}$-classe de D contenant un élément x de D se notera H_x. Étant donnés deux sous-ensembles E et F de D, nous désignerons par $\mathrm{E} .\!\cdot \mathrm{F}$ l'ensemble des éléments t de D tels que $\mathrm{F}t \subseteq \mathrm{E}$.

Soient x, y, z des éléments de D tels que $x\,\mathrm{H}_y \cap \mathrm{H}_z \neq \emptyset$. Nous posons

$$\mathrm{A}[x, y, z] = (\mathrm{H}_z .\!\cdot x) \cap \mathrm{H}_y,$$
$$\mathrm{B}[x, y, z] = x\mathrm{H}_y \cap \mathrm{H}_z.$$

On a évidemment

$$(1) \qquad x\mathrm{A}[x, y, z] = \mathrm{B}[x, y, z].$$

Posons encore

$$\mathrm{C}[x, y, z] = \mathrm{A}[x, y, z] .\!\cdot \mathrm{A}[x, y, z],$$
$$\mathrm{D}[x, y, z] = \mathrm{B}[x, y, z] .\!\cdot \mathrm{B}[x, y, z].$$

Proposition 1. — *Chacun des ensembles* $\mathrm{C}[x, y, z]$ *et* $\mathrm{D}[x, y, z]$ *est ou bien vide ou bien un sous-demi-groupe de* D, *et l'on a de plus l'inclusion*

$$(2) \qquad \mathrm{C}[x, y, z] \subseteq \mathrm{D}[x, y, z].$$

Si $\mathrm{C}[x, y, z]$ n'est pas vide, l'homomorphisme d'inclusion de $\mathrm{C}[x, y, z]$ dans $\mathrm{D}[x, y, z]$ sera désigné par $\partial[x, y, z]$. Notons que $\mathrm{C}[x, y, z]$ n'est pas vide si D contient un élément neutre à droite.

Les théorèmes fondamentaux. — Soient x, y, z des éléments de D tels que $x\mathrm{H}_y \cap \mathrm{H}_z \neq \emptyset$ et $\mathrm{C}[x, y, z] \neq \emptyset$. Nous définissons des relations dans les demi-groupes $\mathrm{C}[x, y, z]$ et $\mathrm{D}[x, y, z]$, notées $\mathrm{R}[x, y, z]$ et $\mathrm{Q}[x, y, z]$ respectivement, par les conditions suivantes :

$$(u, v) \in \mathrm{R}[x, y, z] \quad \text{si et seulement si} \quad yu = yv,$$
$$(u, v) \in \mathrm{Q}[x, y, z] \quad \text{si et seulement si} \quad zu = zv.$$

Proposition 2. — *Les relations* $\mathrm{R}[x, y, z]$ *et* $\mathrm{Q}[x, y, z]$ *sont des relations d'équivalence compatibles à gauche et à droite avec la multiplication des demi-groupes où elles sont définies.*

Nous pouvons donc parler des demi-groupes quotients $\mathrm{C}[x, y, z]/\mathrm{R}[x, y, z]$ et $\mathrm{D}[x, y, z]/\mathrm{Q}[x, y, z]$, que nous désignerons par $\Gamma_1[x, y, z]$ et $\Gamma_2[x, y, z]$

respectivement. La projection naturelle de $C[x, y, z]$ sur $\Gamma_1[x, y, z]$ sera désignée par $\sigma[x, y, z]$, et celle de $D[x, y, z]$ sur $\Gamma_2[x, y, z]$ par $\tau[x, y, z]$.

THÉORÈME 1. — *$\Gamma_1[x, y, z]$ et $\Gamma_2[x, y, z]$ sont des groupes. Ce sont d'ailleurs des invariants algébriques du demi-groupe* D.

THÉORÈME 2. — *Il existe un homomorphisme de groupes $\gamma[x, y, z]$ de $\Gamma_1[x, y, z]$ sur $\Gamma_2[x, y, z]$ tel que le diagramme*

$$\begin{array}{ccc} C[x, y, z] & \xrightarrow{\delta[x,y,z]} & D[x, y, z] \\ \downarrow{\scriptstyle \sigma[x,y,z]} & & \downarrow{\scriptstyle \tau[x,y,z]} \\ \Gamma_1[x, y, z] & \xrightarrow{\gamma[x,y,z]} & \Gamma_2[x, y, z] \end{array}$$

soit commutatif.

THÉORÈME 3. — *Si x, y, z, w sont des éléments de* D *tels que $xH_y \cap H_z \neq \emptyset$ et $xH_y \cap H_w \neq \emptyset$, on a $C[x, y, z] \neq \emptyset$ si et seulement si $C[x, y, w] \neq \emptyset$, et dans ce cas on a des isomorphismes canoniques*

$$\Gamma_1[x, y, z] \cong \Gamma_1[x, y, w] \quad \text{et} \quad \Gamma_2[x, y, z] \cong \Gamma_2[x, y, w].$$

Relation avec les groupes de Schützenberger [1]. — La notion de groupe de Schützenberger est indispensable pour la formulation du résultat suivant :

PROPOSITION 3. — *Si x, y, z sont des éléments de* D *tels que $xH_y \cap H_z \neq \emptyset$ et $C[x, y, z] \neq \emptyset$, on a : a. si $xH_y \subseteq H_z$, le groupe $\Gamma_1[x, y, z]$ se réduit au groupe de Schützenberger de H_y; b. si $H_z \subseteq xH_y$, le groupe $\Gamma_2[x, y, z]$ se réduit au groupe de Schützenberger de H_z.*

A propos de ce dernier résultat, le lecteur se gardera de croire que, pour deux éléments u, v de D, on doive avoir l'une ou l'autre des relations $uH_v \subseteq H_{uv}$ et $H_{uv} \subseteq uH_v$.

Relation avec la structure de D. — Étant donnés $u \in D$ et $E \subseteq D$, nous disons que u est simplifiable à gauche sur E lorsque

$$s, t \in E \quad \text{et} \quad us = ut \quad \text{entraînent} \quad s = t.$$

Nous considérons des éléments x, y, z de D tels que $xH_y \cap H_z \neq \emptyset$ et $C[x, y, z] \neq \emptyset$.

PROPOSITION 4. — *Si x est simplifiable à gauche sur* D, *nous avons*

$$C[x, y, z] = D[x, y, z], \quad R[x, y, z] = Q[x, y, z], \quad \Gamma_1[x, y, z] = \Gamma_2[x, y, z]$$

et $\gamma[x, y, z]$ est l'application identique.

THÉORÈME 4. — *Si x est simplifiable à gauche sur H_y, l'homomorphisme $\gamma[x, y, z]$ est un isomorphisme.*

THÉORÈME 5. — *Si* D *contient un élément neutre, $xH_y \subseteq H_z$ et si $\gamma[x, y, z]$ est un isomorphisme, alors x est simplifiable à gauche sur H_y.*

(*) Séance du 11 février 1963.

[1] *Voir*, par exemple, CLIFFORD et PRESTON, *The algebraic theory of semi-groups*, I.

(*Department of Mathematics, University of Georgia, Athens, Georgia, U. S. A.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Séries d'interpolation sur un corps valué complet.* Note (*) de Mme **Yvette Amice**, présentée par M. Paul Montel.

K étant un corps valué complet de caractéristique zéro et A son anneau de valuation, nous cherchons à quelles conditions une fonction définie sur A et à valeurs dans K peut être uniformément approchée sur A par ses polynomes d'interpolation sur une suite (u_n), $u_n \in A$ pour $n \geqq 0$.

E désignant un espace de Banach sur K, nous dirons qu'une famille $(e_n)_{n\in N}$ est une base de E si tout $x \in E$ s'écrit de façon unique sous la forme $x = \sum_{n \geqq 0} x_n e_n$, avec $|x_n| \to 0$ quand $n \to +\infty$, et que cette base est orthonormale si de plus $\| x \| = \operatorname{Sup}_{n\in N} |x_n|$ [*cf.* Serre (1)].

Théorème 1. — *Soit* L (A), *l'espace de Banach des fonctions analytiques sur* A, *muni de la norme*

$$\|f\| = \operatorname{Sup}_{n\in N} |w_n|, \qquad \text{si} \quad f(x) = \sum_{n\in N} w_n x^n \quad \text{pour } x \in A,$$

et soit $(u_n)_{n\in N}$ *une suite de points de* A, $n \neq m \Rightarrow u_n \neq u_m$. *Les polynomes*

$$p_0(x) = 1, \qquad p_n(x) = (x - u_0)(x - u_1)\dots(x - u_{n-1})$$

forment une base de L (A).

Autrement dit, une série d'interpolation

$$f^*(x) = \sum_{n\in N} a_n p_n(x)$$

définit une fonction analytique sur A si et seulement si $a_n \to 0$, et toute fonction analytique admet une telle représentation; ou encore, une fonction définie sur (u_n) admet un prolongement analytique sur A si et seulement si

$$a_n = \sum_{k=0}^{n} \frac{f(u_k)}{(u_k - u_0)(u_k - u_1)\dots(u_k - u_{k-1})(u_k - u_{k+1})\dots(u_k - u_{n-1})}$$

tend vers zéro quand n tend vers l'infini.

On retrouve à l'aide de ce théorème, pour $u_n = n$ et $f(n) = a^n$, le fait que a^n est prolongeable comme fonction analytique sur la boule unité de Q_p si et seulement si a est une unité distinguée [*cf.* Chevalley (2)], c'est-à-dire si $\varphi(a) > 1/(p-1)$. Alors, pour $\varphi(x) \geqq 0$, on a

$$a^x = \sum_{n \geqq 0} (a-1)^n \binom{x}{n}.$$

Dans le cas particulier où K est Q_p, on a de plus le

THÉORÈME 2. — *Soit* C, *l'espace de Banach des fonctions continues sur* Z_p, *à valeurs dans une extension algébrique finie de* Q_p, *muni de la norme de la convergence uniforme sur* Z_p :

1° *Pour qu'une suite de polynomes* $q_n(x)$ *tels que* $\text{dg}\, q_n = n$ *soit une base de* C, *il faut et il suffit que, pour* $n \in N$, *on ait*

$$0 < \underline{\lim}_{n\to+\infty} \| q_n \| \quad \text{et} \quad \overline{\lim}_{n\to+\infty} \| q_n \| < +\infty.$$

et pour que cette base soit orthonormale, il faut et il suffit que $\| q_n \| = 1$ *pour* $n \in N$.

2° *Pour que la suite* $q_0(x) = 1$, $q_n(x) = p_n(x)/p_n(u_n)$, *soit une base orthonormale, il faut et il suffit que, pour* $n \in N$,

$$(1) \qquad | p_n(u_n) | = n!.$$

Les démonstrations des théorèmes 1 et 2 sont essentiellement fondées sur le

LEMME. — *Soit* $(e_n)_{n\in N}$ *une base de* E, *pour que* $(f_n)_{n\in N}$ *soit une base de* E, *il faut et il suffit que l'opérateur* T *défini par*

$$T(e_n) = f_n, \quad \text{soit un isomorphisme de E.}$$

Pour le théorème 1, ce lemme est appliqué à $e_n = x^n$ et $f_n = p_n(x)$, pour le théorème 2, à $f_n = q_n$ et $e_n = \binom{x}{n}$; dont Mahler [3], a montré que c'est une base de C, et dont on montre aisément de plus qu'elle est orthonormale.

Le 2° du théorème 2 se démontre par récurrence, la condition (1) admettant d'ailleurs les énoncés équivalents suivants :

COROLLAIRE 1. — *Pour que* $q_n(x)$ *soit une base orthonormale, il faut et il suffit que, pour* r *et* $s < p^k$, u_r *et* u_s *soient incongrus modulo* p^k, *quel que soit* $k \geq 1$.

COROLLAIRE 2. — *Pour que* q_n *soit une base orthonormale, il faut et il suffit que, quels que soient* $x_n \in Z_p$, $n \in N$ *et* $k \geq 1$, *on ait*

$$\text{Card}(\{u_0, \ldots, u_{n-1}\} \cap \{x + p^k Z_p\}) \geq \left[\frac{n}{p^k}\right].$$

De plus, dans le cas des polynomes q_n associés à une suite u_n, la condition du théorème 2.1° se réduit à : $(q_n)_{n\in N}$ *est une famille bornée en norme*, car quel que soit n, on a dans ce cas $\| q_n \| \geq 1$. L'étude des suites u_n telles que q_n satisfasse à cette condition est en cours.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) J.-P. SERRE, *Endomorphismes complètement continus des espaces de Banach p-adiques* (*I. H. E. S. Pub. Math.*, 12).

(2) C. CHEVALLEY, *Sur les corps de classe* (*Thèse*, Paris, 1934).

(3) K. MAHLER, *An interpolation series for continuous functions of a p-adic variable* (*J. Reine Angew. Math.*, 208, p. 70-72).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Généralisation d'un théorème de S. Bernstein concernant les fonctions entières de type exponentiel.* Note de M. **Szolem Mandelbrojt**, présentée par M. Paul Montel.

D'après un théorème célèbre de S. Bernstein, si une fonction entière $f(z)$ $(z = x + iy)$ de type exponentiel σ (d'ordre non supérieur à 1) satisfait sur la droite réelle, R, à l'inégalité $|f(x)| \leqq 1$, on a sur R : $|f'(x)| \leqq \sigma$. Ce théorème contient comme cas particulier l'ancien théorème de Bernstein concernant les dérivées des polynomes trigonométriques. Le théorème sur les fonctions entières a été généralisé dans différentes directions par de nombreux auteurs ([1]). Dans quelques-unes de ces généralisations on indique, en partant de

$$|f(x)| \leqq \mathrm{H}(x) \qquad (x \in \mathrm{R}),$$

une fonction $\mathrm{H}(x, \sigma)$ telle que

$$|f'(x)| \leqq \mathrm{H}(x, \sigma),$$

cette dernière fonction ne dépendant que de $\mathrm{H}(x)$ et σ. Dans d'autres généralisations dont l'origine s'inspire d'un théorème et d'une conjecture de Privalov concernant des polynomes trigonométriques, on remplace R par un ensemble fermé $\mathrm{E} \subset \mathrm{R}$, plus ou moins riche.

Dans cette direction il y a lieu de signaler avant tout un théorème de Schaeffer ([2]). Un ensemble E, fermé, sera dit ensemble de Schaeffer s'il lui correspond deux constantes positives L et α telles que tout intervalle de longueur L contient un sous-ensemble de E de mesure non inférieure à α. On peut énoncer le théorème de Schaeffer de la façon suivante :

A tout ensemble de Schaeffer, E, *correspond un* $\mathrm{E}^* \subset \mathrm{E}$, *avec* $\mathrm{mes}(\mathrm{E}-\mathrm{E}^*) = 0$ *et une fonction* $q(x)$, $1 \leqq q(x) < \infty$, *définie sur* E^*, *tels que toute fonction* $f(z)$, *de type exponentiel* σ *satisfaisant sur* E *à l'inégalité* $|f(x)| \leqq 1$, *satisfait aussi à l'inégalité*

$$|f'(x)| \leqq \sigma q(x) \qquad \text{pour } x \in \mathrm{E}^*.$$

Il existe d'ailleurs, d'après Schaeffer, une fonction analytique à l'extérieur de E, $\mathrm{F}(z)$, *a priori* non uniforme, dont le module est uniforme, telle que

$$|y| \leqq \log|\mathrm{F}(z)| \leqq \mathrm{A} + |y| \qquad [\mathrm{A} = \mathrm{A}(\mathrm{L}, \alpha)]$$

et telle que

$$\lim_{y=0} \mathrm{F}(x + iy) = 0 \quad \text{p. p. sur E.}$$

D'après Schaeffer, si f satisfait aux hypothèses de son théorème, on a aussi

$$|f(z)| \leqq |\mathrm{F}(z)|^{\sigma}.$$

Les fonctions $q(x)$ et $\mathrm{F}(x)$ seront appelées « fonctions de Schaeffer associées à E ».

Le théorème de Schaeffer a été profondément généralisé par Achieser et Lévin [1]. A chaque ensemble parfait sur R, de mesure harmonique positive, sans points irréguliers — nous appellerons un tel ensemble « ensemble p. m. h. p. » — les auteurs associent une fonction

$$\varphi(z) = u(z) + iv(z),$$

qui réalise la transformation conforme du demi-plan $y > 0$ sur un domaine $\mathcal{D}$ qui est, soit le demi-plan supérieur du plan de $\zeta = \xi + i\eta$ $(\eta > 0)$, soit un quart de plan $\xi > a$, $\eta > 0$, soit, enfin, une demi-bande $\alpha < \xi < \beta$, $\eta > 0$, dont on enlève, chaque fois, un nombre fini, ou infini de segments verticaux finis, commençant tous sur la base de $\mathcal{D}$, c'est-à-dire sur $\eta = 0$, l'ensemble E étant appliqué sur la base de $\mathcal{D}$.

Cette fonction $\varphi(z)$ étant prolongée par symétrie à travers R — E on posera

$$\omega(z) = \exp[-i\varphi(z)]$$

et l'on appellera $\omega(z)$ « fonction AL associée à E ». La fonction $\omega(z)$, n'est pas uniforme, mais son module l'est. Nous dirons qu'un ensemble p. m. h. p., E, est « de type $(a\,s)$ » si quel que soit $0 < \delta < \pi/2$, on a $v(z) \sim y$ lorsque

$$\left|\arg z \pm \frac{\pi}{2}\right| \leqq \delta, \qquad \lim |z| = \infty.$$

Un ensemble de Schaeffer parfait est de type $(a\,s)$. Achieser et Lévin construisent d'autres ensembles p. m. h .p. de type $(a\,s)$. Ces auteurs démontrent que si, dans un angle autour de l'axe imaginaire

$$\frac{|f(z)|}{|\omega(z)|^{\sigma+\varepsilon}} \to 0, \qquad (|z| \to \infty) \quad \text{pour tout } \varepsilon > 0$$

et si $|f(x)| \leqq 1$ sur E, on a, d'une part,

$$|f(z)| \leqq |\omega(z)|^{\sigma}$$

et, d'autre part,

$$|f'(x)| \leqq \sigma |\omega'(x)|$$

partout sur E où $\omega'(x)$ existe.

Nous allons donner une nouvelle généralisation du théorème de Bernstein qui consiste à supposer que sur un ensemble $E \subset R$ la fonction est majorée par une fonction qui tend *a priori* vers l'infini avec $|x|$ $(x \in E)$, et l'on fournit une majoration pour la dérivée de la fonction sur E.

Ce sont les fonctions que nous avons introduites dans notre Note [3], et dont le comportement est précisé dans le lemme qui suit, qui jouent un rôle important dans la démonstration de nos théorèmes.

LEMME. — *Soit* $C(u)$ $(u > 0)$ *une fonction non négative, non décroissante, telle que*

$$(1) \qquad \int_1^{\infty} \frac{C(u)}{u^2}\, du < \infty.$$

Soit $\alpha > 0$; *posons*

$$h_1(\alpha) = \int_\alpha^\infty \frac{C(u)}{u^2}\,du, \qquad h_2(\alpha) = \int_\alpha^\infty \frac{C(u)}{u^3}\,du.$$

L'intégrale

$$\Phi_\alpha(z) = \int_{\log\alpha - 2}^\infty \{\log(\sin e^{-t} z) + t - \log z\}\, d[C_\alpha(e^{t+1})] \qquad (z = x + iy),$$

où $C_\alpha(u)$ *est la restriction de* $C(u)$ *sur* $[\alpha, \infty)$ *et où* $[a]$ *désigne la partie entière de* a (*la détermination du* log *étant telle que l'expression dans l'accolade tend vers zéro lorsque* t *tend vers* $+\infty$), *converge uniformément dans chaque compact contenu dans* $y > 0$; *le prolongement de* $\exp \Phi_\alpha(z)$ *représente une fonction entière* $F_\alpha(z)$ *possédant les propriétés suivantes :*

$$(2) \qquad \log|F_\alpha(z)| \leqq e|y|h_1(\alpha) - C(|z|) + C(\alpha) + C^*(\alpha),$$

où

$$C^*(\alpha) = \sup_{u \geqq \alpha}(C(u) - [C(u)]) \quad (\textit{on a } 0 \leqq C^*(\alpha) < 1).$$

Il existe deux constantes positives d_1 *et* d_2 *telles que, pour* $|z| \geqq \alpha$

$$(3) \qquad \log|F_\alpha(z)| \geqq -d_1|z|^2 h_2(\alpha),$$

$$(4) \qquad \left|\frac{F'_\alpha(z)}{F_\alpha(z)}\right| \leqq d_2 h_1(\alpha).$$

Théorème 1. — *Soit* $f(z)$ *une fonction entière de type exponentiel* σ *et supposons que sur un ensemble de Schaeffer* $E \subset R$ *on ait*

$$|f(x)| \leqq \exp C(|x|),$$

où $C(u)$ $(u > 0)$ *est une fonction non négative, non décroissante, satisfaisant à* (1). *Soient* $q(x)$ *et* $F(z)$ *les fonctions de Schaeffer associées à* E.

Il existe trois constantes numériques a, b, c, *telles qu'on a*

$$(5) \qquad |f(z)| \leqq |F(z)|^{\sigma + eh_1(|z|)} \exp\{a|z|^2 h_2(|z|) + C^*(|z|)\}$$

pour tout z, *et*

$$(6) \qquad |f'(x)| \leqq (\sigma + bh_1(|x|))q(x) \exp\{c|x|^2 h_2(|x|) + C^*(|x|)\}$$

presque partout sur E (*sur* E^*).

On retrouve le théorème de Schaeffer en posant $C(u) \equiv 0$.

On peut aussi généraliser de la même façon le théorème d'Achieser et Lévin, du moins lorsque E est de type $(a\,s)$.

On peut prendre (dans les théorèmes 1 et 2) pour b le nombre $e + (e^2/\sin e)$ et pour c le nombre 6,4.

Théorème 2. — *Soit* $f(z)$ *une fonction entière de type exponentiel* σ. *Soit* E *un ensemble p. m. h. p. de type* $(a\,s)$. *Soit* $C(u)$ *une fonction non négative, non décroissante pour* $u > 0$, *telle que* (1) *ait lieu, et supposons que sur* E *on ait*

$$|f(x)| \leqq \exp C(|x|).$$

Soit $\omega(z)$ *la fonction* AL *associée à* E.

Il existe trois constantes positives a, b, c telles qu'on a, pour tout z,

$$|f(z)| \leq |\omega(z)|^{\sigma + eh_1(|z|)} \exp\{a|z|^2 h_2(|z|) + C^*(|z|)\},$$

et en tout point $x \in E$, où $\omega'(x)$ existe,

$$|f'(x)| \leq (\sigma + bh_1(|x|))\,|\omega'(x)| \exp\{c|x|^2 h_2(|x|) + C^*(|x|)\}.$$

Ce théorème généralise aussi, bien entendu, le théorème 1.

Il donne le théorème d'Achieser et Lévin lorsque $C(u) \equiv 0$.

L'itération de nos inégalités pour les dérivées successives est possible, car du fait que $C(u)$ est une fonction non négative, non décroissante satisfaisant à (1), résulte que la fonction $C_1(u) = u^2 h_2(u)$ possède les mêmes propriétés.

La démonstration des théorèmes 1 et 2 consiste essentiellement à appliquer à $f(z)\, F_\alpha(z)$ le théorème correspondant de Schaeffer ou d'Achieser et Lévin, et à poser ensuite pour chaque z (ou x), $\alpha = |z|$ (ou $\alpha = |x|$), tout en tenant compte de notre lemme. Remarquons que la condition (1) est nécessaire, du moins lorsque $C(u)$ est une fonction convexe de $\log u\, (u > 0)$, car, d'après un théorème de Bernstein, si $\exp C(|x|)$ est une fonction de poids, une limitation de $|f(x)|$ par $\exp C(|x|)$, même sur la droite entière, ne peut impliquer de limitation de $|f'(x)|$ sur aucun segment [4].

(1) Pour la bibliographie, *voir* l'article d'ACHIESER et LÉVIN, dans : *Fonctions d'une variable complexe, problèmes contemporains* (Mémoires réunis par A. I. MARKOUCHEWITCH), Gauthier-Villars, Paris, 1962 (traduit du russe), p. 109-161. Il faut aussi ajouter aux travaux cités par ces auteurs, ceux de MEIMAN; *voir*, par exemple, *Doklady*, 120, 1958, p. 1191-1193.

(2) A. C. SCHAEFFER, *Duke Math. J.*, 20, 1953, p. 77-88.

(3) S. MANDELBROJT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 347.

(4) S. BERNSTEIN, *Œuvres complètes*, Moscou, 1954, p. 572-575.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Sur une classe de solutions de l'équation de diffusion des gènes.* Note (*) de M. **Philippe Picard**, présentée par M. Maurice Fréchet.

On se propose la recherche des solutions de l'équation

$$(1) \qquad \frac{\partial F}{\partial \tau} = R(F) = cx^2\left(\frac{\partial F}{\partial x} - \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\right) + \sum_{i=0}^{r} d_i \frac{\partial^i F}{\partial x^i}$$

admettant une transformée de Laplace par rapport à τ :

$$G(x, s) = L\{F(x, \tau)\} \qquad (s \geqq s_0 > 0)$$

telle que $G(x, s)$ soit, par rapport à x, une fonction entière admettant une majorante (au sens de Cauchy) de type exponentiel, et qui satisfont de plus à la condition initiale $F(x, +0) = \sum_{n \geqq 0} f_n(0)(x^n/n!)$, $|f_n(0)| \leqq 1$.

1. En notant $G(x, s) = \sum_{n \geqq 0} g_n(s)(\alpha^n x^n/n!)$, $\alpha > 0$ constant et les $g_n(s)$ étant uniformément bornés, on sera conduit à des relations de récurrence qu'on peut mettre sous la forme d'un système linéaire à une infinité d'équations

$$(2) \qquad g_n - \sum_i b_{ni} g_i = b'_n \qquad (n \geqq 0)$$

dont les seuls coefficients non nuls sont donnés par

$$(3) \qquad b'_n = \frac{f_n(0)}{(s-\lambda_n)\alpha^n} \quad \begin{cases} b_{n,n-1} = \dfrac{n(c(n-1)+d_0)}{\alpha(s-\lambda_n)} & (n > 0), \\ b_{n,n+j} = \dfrac{n\, d_{j+1}\alpha^j}{s-\lambda_n} & (1 \leqq j < r), \end{cases}$$

avec $\lambda_n = -n(c(n-1) - d_1)$.

On peut choisir $\alpha > 1$, les b'_n étant alors bornés, et, en prenant $s_0 > 0$ assez grand, on réalise

$$(4) \qquad \sum_i |b_{ni}| \leqq \varepsilon < 1, \qquad \frac{1}{\alpha} < \varepsilon < 1,$$

ce qui permet l'utilisation d'un procédé d'itération conduisant à une solution dont l'unicité est assurée [deux valeurs distinctes de α conduisant à la même solution $G(x, s)$].

$$g_n(s) = \sum_{p \geqq 0} G_{np}(s), \qquad G_{np}(s) = \sum_{i_1, i_2 \ldots i_p} b_{ni_1} . b_{i_1 i_2} \ldots b_{i_{p-1} i_p} . b'_{i_p}.$$

Pour $s_0 > \operatorname{Max} \lambda_i$, on peut noter $b_{ij}(s) = \beta_{ij} L\{e^{\lambda_i \tau}\}$, les β_{ij} étant des constantes [et de même pour les $b'_i(s)$]. $G_{np}(s)$ est donc la trans-

formée de Laplace de la fonction

$$F_{np}(\tau) = \sum_{i_1 i_2 \ldots i_p} \beta_{ni_1} . \beta_{i_1 i_2} \ldots \beta_{i_{p-1} i_p} . \beta'_{i_p} (e^{\lambda_n . \tau} \star e^{\lambda_{i_1} . \tau} \star \ldots \star e^{\lambda_{i_p} . \tau}).$$

Or la valeur absolue du produit de convolution des $e^{\lambda_i \tau}$ est égale au produit de convolution de leurs valeurs absolues. On peut donc majorer $L \{ | F_{np}(\tau) | \}$ de la même façon que $G_{np}(s)$. On en déduit la convergence absolue de la série $\sum (\alpha^n x^n / n!) F_{np}(\tau)$ vers une fonction $F(x, \tau)$ qui est la seule solution de (1) répondant aux conditions posées.

Solutions stationnaires. — On les obtient à l'aide des équations (2) dans lesquelles on remplace s et b'_n par zéro. Le processus d'itération ne pourra être utilisé qu'à partir de l'indice n_0 pour lequel la condition (4) devient réalisable, les premières équations servant ensuite au calcul de proche en proche des premiers coefficients. On trouve en général une et une seule solution admettant une majorante de type exponentiel sauf s'il existe des entiers naturels n_1 et n_2 tels que

$$d_0 + c(n_1 - 1) = 0 \qquad \text{et} \qquad -\sum_i d_i + c(n_2 - 1) = 0,$$

auquel cas, il y a deux solutions linéairement indépendantes du type cherché, l'une d'elles étant un polynome.

2. Nous introduisons maintenant la variable auxiliaire z dans l'équation déduite de (1) par la transformation de Laplace par rapport à τ, en changeant pour $i > 0$, d_i en $d_i z^{i-1}$ et nous allons chercher pour cette équation une solution analytique en x et z au voisinage de zéro. Soit

$$(5) \qquad G(x, s, z) = \sum_{ij} e_{ij}(s) x^i z^j.$$

Les e_{ij} sont donnés par des relations de récurrence qui, en les notant matriciellement, présentent l'avantage de n'être plus qu'à deux termes :

$$(6) \qquad M_n \begin{pmatrix} e_{0n} \\ e_{1,n-1} \\ \vdots \\ e_{n0} \end{pmatrix} = \frac{1}{n!} f_n(0) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + M'_n \begin{pmatrix} e_{0,n-1} \\ e_{1,n-2} \\ \vdots \\ e_{n-1,0} \end{pmatrix}.$$

La matrice M_n est carrée, d'ordre $n + 1$, triangulaire supérieure, les termes non nuls étant donnés par

$$a_{pp} = s + c(p-1)(p-2) - d_1(p-1),$$
$$a_{p,p+k} = -d_{k+1}(p+k-1)(p+k-2)\ldots(p-1) \qquad \left(0 < k < \begin{cases} r \\ n+2-p \end{cases}\right);$$

M'_n est à $n + 1$ lignes et n colonnes, les éléments non nuls étant les

$$a'_{p,p-1} = c(p-3) + d_0.$$

A condition de prendre $s_0 > \operatorname{Max} \lambda_i$ les relations (6) déterminent tous les e_{ij} de façon unique, et l'on montre qu'on peut obtenir une fonction

H (x, s, z) majorante de la série (5), comme solution de l'équation (7) dans laquelle $h(x, z)$ est une fonction majorante de F $(x, +0)$:

$$(7)\qquad sH - h = cx^2\left(\frac{\partial H}{\partial x} - \frac{\partial^2 H}{\partial x^2}\right) + x\left(|d_0|H + d_1\frac{\partial H}{\partial x} + \sum_{i=2}^{r}|d_i|z^{i-1}\frac{\partial^i H}{\partial x^i}\right).$$

On peut choisir $h(x, z)$ de façon que H (x, s, z) soit égal à

$$\frac{1}{s}\frac{e^{\alpha x}}{1-\beta z}\qquad (\alpha \geqq 1;\ 0 < \beta < 1);$$

pour cela, il suffit, en effet, que

$$(\alpha - 1)s + i(i-1)c\alpha - i\left(|d_0| + d_1\alpha + \sum_{k=2}^{\substack{i+1\\r}}|d_k|\alpha^k\beta^{1-k}\right) \geqq 0.$$

Si $\alpha > 1$, cette condition est réalisable pout tout $i \geqq 0$, à condition de prendre $s_0 > 0$ assez grand.

Si $\alpha = 1$ on y parvient si les paramètres d_k sont liés par la relation

$$(8)\qquad d_1 + \sum_{k=1}|d_k| \leqq 0.$$

On a donc construit une fonction

$$G(x, s, z) = \sum_{n\geqq 0}(z^n, xz^{n-1}, \ldots, x^n)\begin{pmatrix} e_{0n} \\ \vdots \\ e_{n0}\end{pmatrix},$$

avec

$$\begin{pmatrix} e_{0n} \\ \vdots \\ e_{n0}\end{pmatrix} = \sum_{p=0}^{n} M_n^{-1}M'_n.M_{n-1}^{-1}M'_{n-1}\ldots M_{n-p+1}^{-1}M'_{n-p+1}.M_{n-p}^{-1}f_{n-p}(0)\begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1\end{pmatrix},$$

qui présente une majorante de type exponentiel et se réduit pour $z = 1$ à la fonction G (x, s) du paragraphe 1. On revient à la variable τ comme précédemment.

Dans les hypothèses particulières à la génétique, on vérifie qu'avec des taux de mutation non nuls et un terme de sélection du second degré, on peut toujours par un choix convenable de l'allèle pour lequel l'équation de diffusion sera écrite, satisfaire à la condition (8).

On peut envisager d'autres procédures d'introduction de la variable z. Par exemple on peut aussi changer d_1 en $d_1 z$, ce qui modifie les matrices M_n et M'_n, les termes dépendant de d_1 dans la formule (6) passant au second membre. Le problème se traite de la même façon, mais d_1 est à remplacer par sa valeur absolue dans (7). La condition (8) devient ainsi irréalisable; par contre les valeurs singulières de M_n seront négatives ou nulles et l'expression de G en fonction de τ se fera à l'aide d'exponentielles d'argument non positif.

(*) Séance du 11 février 1963.

(86, *avenue Jean-Jaurès, Lyon*, 7e.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Décomposition des fonctions admettant une fonction de corrélation temporelle en somme de trois fonctions.* Note (*) de M. **Jean-Paul Bertrandias**, présentée par M. Maurice Fréchet.

On appellera B^2 l'espace vectoriel des fonctions complexes $f(t)$ de la variable réelle t, localement intégrables et telles que

$$\|f\|^2 = \limsup_{T\to\infty} \frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} |f(t)|^2\, dt < \infty.$$

B^2 sera muni de la topologie définie par la semi-norme $\|f\|$. C'est un espace complet (1).

Soit P l'espace (non vectoriel) des fonctions de B^2 telles que

$$\lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} |f(t)|^2\, dt \quad \text{existe,}$$

et soit P_c l'espace (non vectoriel) des fonctions de P telles que la fonction de corrélation

$$\gamma(h) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} f(t+h)\,\overline{f(t)}\, dt$$

existe quel que soit h et soit continue en $h = 0$.

La fonction de corrélation est une fonction de type positif, continue pour tout h et, d'après le théorème de Bochner, elle peut se mettre sous la forme

$$\gamma(h) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega h)\, d\alpha(\omega),$$

où $\alpha(\omega)$ est une mesure positive bornée. En décomposant cette mesure :

$$\gamma(h) = \gamma_a(h) + \gamma_p(h),$$

où $\gamma_a(h)$ est une fonction de moyenne quadratique nulle correspondant à la partie continue de $\alpha(\omega)$ et $\gamma_p(h)$ une fonction presque périodique de Bohr,

$$\gamma_p(h) = \sum^{\infty} c_\lambda \exp(i\lambda h) \qquad \left(c_\lambda > 0,\ \sum^{\infty} c_\lambda < \infty\right).$$

On rappelle [*voir* (2) et (3)] qu'une fonction pseudo-aléatoire est une fonction de P_c dont la fonction de corrélation a une moyenne quadratique nulle $[\gamma_p(h) \equiv 0]$.

Le but de cette Note est de définir une classe de fonctions généralisant les fonctions presque périodiques, d'en étudier quelques propriétés et de démontrer le théorème de décomposition suivant :

Théorème 1. — *Toute fonction ayant une fonction de corrélation continue à l'origine* $\gamma(h) = \gamma_p(h) + \gamma_a(h)$ *peut se mettre sous forme d'une somme de trois fonctions :*

— *Une fonction presque périodique généralisée ayant pour fonction de corrélation la fonction presque périodique* $\gamma_p(h)$;

— *Une fonction pseudo-aléatoire de fonction de corrélation* $\gamma_a(h)$;

— *Une fonction nulle en moyenne quadratique.*

1. *Fonctions presque constantes.* — On appellera *fonctions presque constantes* les fonctions $k(t)$ de B^2 telle que, pour tout t_0, on ait

$$\| k(t+t_0) - k(t) \| = 0.$$

Les fonctions presque constantes forment un sous-espace vectoriel complet K de B^2. K contient toutes les fonctions de P_G telles que $\gamma(h) \equiv \gamma(0)$ et inversement, si une fonction de K appartient à P elle appartient aussi à P_G et sa fonction de corrélation est constante : $\gamma(h) \equiv \gamma(0)$.

Théorème 2. — *Si* $k_1(t)$ *et* $k_2(t)$ *sont deux fonctions presque constantes et si* λ *est un nombre réel non nul, la moyenne*

$$\lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} k_1(t)\,k_2(t)\exp(i\lambda t)\,dt = \lim_{T\to\infty} M_T$$

existe et est nulle.

Soit t_0 un nombre réel non multiple de $2\pi/\lambda$. On a

$$M_T[\exp(-i\lambda t_0)-1] = \frac{1}{2T}\int_{-T}^{T}[k_1(t+t_0)\,k_2(t+t_0) - k_1(t)\,k_2(t)]\exp(i\lambda t)\,dt$$
$$+\frac{1}{2T}\left(\int_{-T-t_0}^{-T} - \int_{T-t_0}^{T}\right) k_1(t+t_0)\,k_2(t+t_0)\exp(i\lambda t)\,dt.$$

Les deux derniers termes se majorent en module par l'inégalité de Schwarz faisant intervenir des expressions de la forme

$$\frac{1}{2T}\int_{\varepsilon T - t_0}^{\varepsilon T + t_0} |k_i(t)|^2\,dt \qquad (\varepsilon = \pm 1,\ i = 1, 2)$$

dont on montre par l'absurde qu'elles tendent vers zéro avec $1/T$.

Le premier terme se majore en module par

$$\left[\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T}|k_1(t+t_0)|^2\,dt\,\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T}|k_2(t+t_0)-k_2(t)|^2\,dt\right]^{\frac{1}{2}}$$
$$+\left[\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T}|k_2(t)|^2\,dt\,\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T}|k_1(t+t_0)-k_1(t)|^2\,dt\right]^{\frac{1}{2}}$$

qui tend aussi vers zéro avec $1/T$, ce qui démontre le théorème 2.

2. *Fonctions presque périodiques généralisées.* — Soit N^2 le sous-espace vectoriel complet de B^2 engendré par les combinaisons linéaires finies

$$\sum^{\Lambda} k_\lambda(t)\exp(i\lambda t), \qquad \text{où} \quad k_\lambda(t) \in K.$$

On appellera *fonction presque périodique généralisée* un élément de N^2. L'espace des fonctions presque périodiques B^2 (au sens de Besicovitch) est un sous-espace vectoriel complet de N^2.

THÉORÈME 3. — *Étant donnée une famille dénombrable de fonctions* $k_\lambda(t) \in K_\cap P$ *telles que* $\sum^{\infty} \| k_\lambda(t) \|^2 < \infty$, *la série*

$$\text{(1)} \qquad F(t) = \sum^{\infty} k_\lambda(t) \exp(i\lambda t)$$

converge vers un élément de N^2 *qui appartient à* P_G *et dont la fonction de corrélation est la fonction presque périodique de Bohr*

$$\Gamma(h) = \sum^{\infty} \| k_\lambda(t) \|^2 \exp(i\lambda h).$$

La fonction $F_\Lambda(t) = \sum^{\Lambda} k_\lambda(t) \exp(i\lambda t)$ a pour fonction de corrélation

$$\Gamma_\lambda(h) = \sum^{\Lambda} \| k_\lambda(t) \|^2 \exp(i\lambda h).$$

$F_\Lambda(t)$ converge dans B^2 vers une fonction $F(t)$ et $\Gamma_\Lambda(h)$ converge vers $\Gamma(h)$. La fonction $F(t)$ admet alors $\Gamma(h)$ pour fonction de corrélation d'après le lemme suivant :

LEMME 1. — *Si* $f_j(t)$ *et* $g_j(t)$ *sont deux suites de fonctions de* B^2 *qui convergent dans* B^2 *vers* $f(t)$ *et* $g(t)$ *et si les moyennes*

$$m_j = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} f_j(t)\, g_j(t)\, dt$$

existent et tendent vers une limite m, *alors la limite*

$$\lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} f(t)\, g(t)\, dt$$

existe et est égale à m.

3. *Décomposition des fonctions de* P_G. — Soit $f(t)$ une fonction de P_G dont la fonction de corrélation est $\gamma(h) = \gamma_a(h) + \gamma_p(h)$. On pose

$$a_\lambda(t, U) = \frac{1}{2U} \int_{-U}^{U} f(t+u) \exp[-i\lambda(t+u)]\, du.$$

THÉORÈME 4. — $a_\lambda(t, U)$ *est une fonction de* B^2 *qui tend lorsque* $U \to \infty$ *vers une fonction presque constante* $a_\lambda(t) \in K \cap P$ *telle que* $\| a_\lambda(t) \|^2 = c_\lambda$.

La démonstration s'appuie sur le résultat suivant :

LEMME 2. — *Soient* t_0 *et* $V \geqq U > 0$ *trois nombres réels. On a*

$$\lim_{U\to\infty} \frac{1}{4UV} \int_{-U}^{U} \int_{-V}^{V} \gamma(t_0 + u - v) \exp[-i\lambda(t_0 + u - v)]\, du\, dv = c_\lambda.$$

On déduit de ce lemme que :

$$1^\circ \qquad \| a_\lambda(t, U) \|^2 = \frac{1}{4U^2} \int_{-U}^{U} \int_{-U}^{U} \gamma(u - v) \exp[i\lambda(u - v)]\, du\, dv$$

tend vers c_λ lorsque U augmente indéfiniment.

2° $\| a_\lambda(t, U) - a_\lambda(t, V) \|^2$

$$= \left[\frac{1}{4U^2} \int_{-U}^{U} \int_{-U}^{U} + \frac{1}{4V^2} \int_{-V}^{V} \int_{-V}^{V} - \frac{2\mathcal{R}}{4UV} \int_{-U}^{U} \int_{-V}^{V} \right] \gamma(u-v) \exp[-i\lambda(u-v)]\, du\, dv$$

tend vers zéro lorsque U et $V \geqq U$ augmentent indéfiniment. La suite $a_\lambda(t, U)$ est une suite de Cauchy dans B^2 et converge vers un élément $a_\lambda(t)$ de B^2. D'après 1° et le lemme 1, c'est une fonction de P et $\| a_\lambda(t) \|^2 = c_\lambda$.

3° De la même façon, on voit que $\| a_\lambda(t + t_0, U) - a_\lambda(t, U) \|$ tend vers zéro. Alors

$$\| a_\lambda(t + t_0) - a_\lambda(t) \| \leqq \| a_\lambda(t + t_0) - a_\lambda(t + t_0, U) \| + \| a_\lambda(t + t_0, U) - a_\lambda(t, U) \| + \| a_\lambda(t, U) - a_\lambda(t) \|$$

peut être rendue arbitrairement petite et est, par conséquent, nulle. $a_\lambda(t)$ est bien une fonction presque constante.

Pour démontrer le théorème, on considère alors la fonction

$$f_\Lambda(t) = f(t) - \sum^{\Lambda} a_\lambda(t) \exp(i\lambda t).$$

Sa fonction de corrélation est égale à

$$\gamma_\Lambda(h) = \gamma(h) + \sum_{\lambda}^{\Lambda} \sum_{\mu}^{\Lambda} \exp(i\lambda h) \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} a_\lambda(t+h)\, \overline{a_\mu(t)} \exp[i(\lambda - \mu)t]\, dt$$
$$- 2\mathcal{R} \sum^{\Lambda} \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} f(t+h)\, \overline{a_\lambda(t)} \exp(-i\lambda t)\, dt.$$

D'après le théorème 2, le second terme se réduit à

$$\sum^{\Lambda} \exp(i\lambda h) \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} a_\lambda(t+h)\, \overline{a_\lambda(t)}\, dt = \sum^{\Lambda} c_\lambda \exp(i\lambda h).$$

Pour le dernier terme, on utilise la suite des fonctions $a_\lambda'(t, U)$ et le lemme 1. On trouve finalement que

$$\gamma_\Lambda(h) = \gamma(h) - \sum^{\Lambda} c_\lambda \exp(i\lambda h).$$

Lorsque la sommation est faite sur une partie de plus en plus grande du spectre de $\gamma_p(h)$, la fonction $f_\Lambda(t)$ tend vers une fonction $f_a(t)$ de B^2 et $\gamma_\Lambda(h)$ tend vers $\gamma_a(h)$. D'après le lemme 1, $f_a(t)$ a une fonction de corrélation qui est $\gamma_a(h)$: $f_a(t)$ est une fonction pseudo-aléatoire. Comme les fonctions $f_a(t)$ et $f_p(t) = \sum^{\infty} a_\lambda(t) \exp(i\lambda t)$ sont définies à des fonctions de moyenne quadratique nulle près, on obtient bien le théorème 1.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) J. MARCINKIEWICZ, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 157.

(2) J. BASS, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 87, 1959, p. 1.

(3) J.-P. BERTRANDIAS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2226.

PROGRAMMATION. — *Sur la méthode des multiplicateurs.* Note (*) de M. **Robert Pallu de la Barrière**, présentée par M. Maurice Roy.

La méthode des multiplicateurs est exposée dans le cas où l'ensemble permis est défini par des égalités et des inégalités et où la fonction à rendre minimale est le maximum de fonctions différentiables (théorèmes I et II).
Une interprétation des multiplicateurs est donnée (théorème III).

Position du problème. — On considère :

p fonctions continûment différentiables $f^1, \ldots, f^p$ définies sur un ouvert Ω de R^m;

p nombres réels $\tilde{z}^1, \ldots, \tilde{z}^p$;

la fonction F définie sur Ω par

$$F(x) = \max[f^1(x) + \tilde{z}^1, \ldots, f^p(x) + \tilde{z}^p];$$

q fonctions continûment différentiables $\varphi^1, \ldots, \varphi^q$;

r fonctions continûment différentiables $\psi^1, \ldots, \psi^r$;

q nombres réels $\tilde{u}^1, \ldots, \tilde{u}^q$;

r nombres réels $\tilde{v}^1, \ldots, \tilde{v}^r$.

On désigne par ensemble permis l'ensemble Δ formé des points x vérifiant

$$x \in \Omega$$
$$\varphi^j(x) = \tilde{u}^j \qquad (j = 1, \ldots, q),$$
$$\psi^k(x) \geqq \tilde{v}^k \qquad (k = 1, \ldots, r).$$

On se propose de donner des conditions nécessaires (théorème I) et des conditions suffisantes (théorème II) pour que la restriction de F à Δ admette un minimum en un point $\tilde{x} \in \Delta$. On donnera ensuite (théorème III) l'influence de variations infinitésimales de $\tilde{z}^1, \ldots, \tilde{z}^p; \tilde{u}^1, \ldots, \tilde{u}^q; \tilde{v}^1, \ldots, \tilde{v}^r$.

On posera

$$\tilde{z} = \begin{bmatrix} \tilde{z}^1 \\ \vdots \\ \tilde{z}^p \end{bmatrix}; \qquad \tilde{u} = \begin{bmatrix} \tilde{u}^1 \\ \vdots \\ \tilde{u}^q \end{bmatrix}; \qquad \tilde{v} = \begin{bmatrix} \tilde{v}^1 \\ \vdots \\ \tilde{v}^r \end{bmatrix}.$$

Pout tout point x de Δ, on désigne par I et K les ensembles ainsi définis :

$$i \in I \iff F(x) = f^i(x) + \tilde{z}^i,$$
$$k \in K \iff \psi^k(x) = \tilde{v}^k.$$

Théorème I. — *Si* F *admet au point* $\tilde{x}$ *un minimum local large sur* Δ *et si les dérivées* $(\varphi^j)'(\tilde{x})$, $(\psi^k)'(\tilde{x})$ *sont linéairement indépendantes pour* $j = 1, \ldots, q$, $k \in K$, *alors il existe des nombres réels*

$$\{\chi_i\}_{i=1,\ldots,p}, \quad \{\lambda_j\}_{j=1,\ldots,q}, \quad \{\mu_k\}_{k=1,\ldots,r}$$

tels que les propriétés suivantes soient réalisées :

$$(\alpha)\quad \begin{cases} (a)\quad \chi_i \geqq 0\quad (\forall i),\qquad \sum_i \chi_i = 1,\qquad \chi_i = 0 \text{ si } i \notin \mathrm{I}; \\ (b)\quad \mu_k \geqq 0\quad (\forall k),\qquad \mu_k = 0 \text{ si } k \notin \mathrm{K}; \\ (c)\quad \sum_{i=1}^{p} \chi_i (f^i)'(\tilde{x}) = \sum_{j=1}^{q} \lambda_j (\varphi^j)'(\tilde{x}) + \sum_{k=1}^{r} \mu_k (\psi^k)'(\tilde{x}). \end{cases}$$

En posant

$$\Phi(x) = \sum_i \chi_i f^i(x) - \sum_j \lambda_j \varphi^j(x) - \sum_k \mu_k \psi^k(x),$$

la condition (c) peut encore s'écrire

$$(c_1)\qquad \Phi'(\tilde{x}) = 0.$$

Pour donner des conditions suffisantes nous supposerons désormais les fonctions f^i, φ^j, ψ^k deux fois continûment différentiables.

Théorème II. — *On suppose qu'en un point* $\tilde{x} \in \Delta$, *les propriétés suivantes soient réalisées :*

(i) *Il existe des nombres réels*

$$\{\chi_i\}_{i=1,\ldots,p},\quad \{\lambda_j\}_{j=1,\ldots,q},\quad \{\mu_k\}_{k=1,\ldots,r}$$

vérifiant les conditions (α) *du théorème* I;

(ii) *Les dérivées* $(\varphi^j)'(\tilde{x})$, $(\psi^k)'(\tilde{x})$ *sont linéairement indépendantes pour* $j = 1, \ldots, q$, $k \in \mathrm{K}$;

(iii) *Pour l'un des ensembles des nombres* $\{\chi_i\}$, $\{\lambda_j\}$, $\{\mu_k\}$ *vérifiant* (α), *on a la propriété supplémentaire suivante :*

I' *désignant l'ensemble des* i *tels que* $\chi_i \neq 0$ ($\mathrm{I}' \subset \mathrm{I}$);

K' *désignant l'ensemble des* k *tels que* $\mu_k \neq 0$ ($\mathrm{K}' \subset \mathrm{K}$);

$\mathfrak{M}$ *le sous-espace vectoriel des vecteurs* h *vérifiant*

$$\begin{aligned} &(f^i)'(\tilde{x})(h) = 0 && \textit{pour } i \in \mathrm{I}', \\ &(\varphi^j)'(\tilde{x})(h) = 0 && \textit{pour } j = 1, \ldots, q, \\ &(\psi^k)'(\tilde{x})(h) = 0 && \textit{pour } k \in \mathrm{K}', \end{aligned}$$

on a

$$\Phi''(\tilde{x})(h)(h) > 0 \quad \textit{pour tout } h \in \mathfrak{M},\ \neq 0.$$

Alors F *admet en* x *un minimum local strict sur* Δ.

Nous allons maintenant faire varier les paramètres $\tilde{z}$, $\tilde{u}$, $\tilde{v}$. Nous noterons $\Delta(\tilde{u}, \tilde{v})$ l'ensemble permis.

Nous poserons

$$\mathrm{F}_{\tilde{z}} = \sup_i (f^i + \tilde{z}^i).$$

Pour tout point $x \in \Delta(\tilde{u}, \tilde{v})$ nous désignerons par $\mathrm{I}(x, \tilde{z})$ et $\mathrm{K}(x, \tilde{v})$ les ensembles ainsi définis

$$\begin{aligned} i \in \mathrm{I}(x, \tilde{z}) &\iff \mathrm{F}_{\tilde{z}}(x) = f^i(x) + \tilde{z}^i, \\ k \in \mathrm{K}(x, \tilde{v}) &\iff \psi^k(x) = \tilde{v}^k. \end{aligned}$$

THÉORÈME III. — *On suppose que pour des valeurs particulières* $\tilde{z}_0$, $\tilde{u}_0$, $\tilde{v}_0$ *de* $\tilde{z}$, $\tilde{u}$, $\tilde{v}$, *il existe un point* $\tilde{x}_0 \in \Delta(u_0, v_0)$ *tels que soient vérifiées les propriétés suivantes :*

(i) *Il existe des nombres réels* uniques

$$\{\chi_i^0\}_{i=1,\dots,p}, \quad \{\lambda_j^0\}_{j=1,\dots,q}, \quad \{\mu_k^0\}_{k=1,\dots,r}$$

vérifiant les conditions (α) *du théorème* I;

(ii) *Les dérivées* $(\varphi^j)'(\tilde{x}_0)$, $(\psi^k)'(\tilde{x}_0)$ *sont linéairement indépendantes pour* $j = 1, \dots, q$; $k \in K(\tilde{x}_0, \tilde{v}_0)$;

(iii) *On a*

$$\chi_i^0 > 0, \quad \forall i \in I(\tilde{x}_0, \tilde{z}_0) \qquad et \qquad \mu_k^0 > 0, \quad \forall k \in K(\tilde{x}_0, \tilde{v}_0);$$

(iv) *La condition* (iii) *du théorème* II *est vérifiée pour* χ^0, λ^0, μ^0.

Alors il existe des voisinages ouverts A, W, U, V *de* x_0, z_0, u_0, v_0 *tels que pour* $\tilde{z} \in W$, $\tilde{u} \in U$, $\tilde{v} \in V$, *on ait les propriétés suivantes :*

a. La restriction à $A \cap \Delta(\tilde{u}, \tilde{v})$ *de* $F_{\tilde{z}}$ *admet un minimum strict unique en un point*

$$\tilde{x} = \theta(\tilde{z}, \tilde{u}, \tilde{v});$$

b. La fonction θ *est continûment dérivable*;

c. Les propriétés (i), (ii), (iii), (iv) *du présent théorème sont vérifiées*;

d. Les ensembles $I(\tilde{x}, \tilde{z})$ *et* $K(\tilde{x}, \tilde{v})$ *sont fixes*;

e. Les nombres $\{\chi_i\}$, $\{\lambda_j\}$, $\{\mu_k\}$ *sont des fonctions continûment dérivables de* $\tilde{z}$, $\tilde{u}$, $\tilde{v}$;

f. La valeur $\tilde{Z} = F_{\tilde{z}}(\theta(\tilde{z}, \tilde{u}, \tilde{v}))$ *du minimum de* $F_{\tilde{z}}$ *est fonction continûment différentiable de* $\tilde{z}$, $\tilde{u}$, $\tilde{v}$ *et l'on a*

$$d\tilde{Z} = \sum_i \chi_i \, d\tilde{z}^i + \sum_j \lambda_j \, d\tilde{u}^j + \sum_k \mu_k \, d\tilde{v}^k,$$

c'est-à-dire

$$d\tilde{Z} = \chi \, d\tilde{z} + \lambda \, d\tilde{u} + \mu \, d\tilde{v}.$$

(*) Séance du 11 février 1963.

(*Laboratoire d'Automatique Théorique, Faculté des Sciences de Caen.*)

PROGRAMMATION. — *Sur les programmes des transports.* Note (*) de M. **Jean-Claude Arinal**, présentée par M. Maurice Roy.

Deux nouveaux algorithmes permettent de trouver la solution de certains problèmes de transports classiques et d'étudier le paramétrage du second membre du problème.

1. Soit le programme de transport

$$\sum_j x_{ij} = a_i \qquad (i \in \mathrm{I} = [1, 2, \ldots, n]);$$

$$\sum_i x_{ij} = b_j \qquad (j \in [1, 2, 3]);$$

$$x_{ij} \geqq 0;$$

$$\operatorname{Min} f = \sum_{i,j} c_{ij} x_{ij}.$$

Si une base $\mathcal{B}$ est optimale et réalisable étant donné un second membre a, b, on peut lui associer un arbre $\mathcal{A}(\mathcal{B})$.

1.1. On peut représenter tout vecteur b tel que $\sum_j b_j = \mathrm{K}$ par un point $\mathrm{M}(b)$ d'un diagramme triangulaire équilatéral $\mathrm{A}_1\mathrm{A}_2\mathrm{A}_3$.

1.2. Si $\mathrm{M}'(b')$ et $\mathrm{M}(b)$ appartiennent à la même zone $\Delta(b)$, les arbres optimaux et réalisables $\mathcal{A}(b)$ et $\mathcal{A}(b')$ sont identiques.

1.3. Dans le cas du problème, la zone $\Delta(b)$ est, soit un triangle équilatéral, soit un parallélogramme; il y a $[n(n+1)]/2$ zones.

1.4. Les arbres $\mathcal{A}(b)$ correspondants comportent $n+2$ arêtes reliant les $n+3$ sommets j et i :

Si la zone $\Delta(b)$ est un triangle équilatéral, l'arbre $\mathcal{A}(b)$ possède $n-1$ sommets i pendants;

Si la zone $\Delta(b)$ est un parallélogramme, l'arbre $\mathcal{A}(b)$ possède $n-2$ sommets i pendants.

1.5. Étant donné la matrice des coûts unitaires C, il est possible de déterminer *a priori* toutes les zones du diagramme $\mathrm{A}_1\mathrm{A}_2\mathrm{A}_3$ sans faire aucune hypothèse sur a et b. Il suffit de considérer les

$$\delta_i = c_{i,j} - c_{i,j+1}, \quad \forall i \in [1, 2, \ldots, n],$$

de les classer dans l'ordre croissant et de découper chaque côté $\mathrm{A}_j\mathrm{A}_{j+1}$ du diagramme en n segments T_i correspondant aux δ_i.

A partir du découpage en n segments des trois côtés $\mathrm{A}_1\mathrm{A}_2$, $\mathrm{A}_2\mathrm{A}_3$, $\mathrm{A}_3\mathrm{A}_1$ du diagramme, un algorithme permet de déterminer toutes les zones $\Delta(b)$.

1.6. Pour résoudre le problème correspondant à un second membre $[a, b]$, particulier, il suffit de placer le point $\mathrm{M}(b)$ dans le diagramme et de noter :

α. dans quelle zone $\Delta(b)$ est situé ce point;

β. comment est placée cette zone par rapport aux autres zones du diagramme pour en déduire l'arbre $\mathfrak{A}(b)$ et la fonction de coût linéaire $\gamma(b)$ valable dans la zone $\Delta(b)$.

2. Pour résoudre le problème de transport (F) :

2.1.

$$(\mathrm{F})\quad \begin{cases} \sum_j x_{ij} = a_i & (i \in [1, 2, \ldots, n]); \\ \sum_i x_{ij} = b_i & (j \in [1, 2, \ldots, m]); \\ x_{ij} \geqq 0; & \\ \mathrm{Min} f = \sum_{i,j} c_{ij} x_{ij} & \text{dans le cas de } 3 < m \leqq n. \end{cases}$$

On considère tout d'abord le problème restreint (F_0)

$$(\mathrm{F}_0)\quad \begin{cases} \sum_j x_{ij} = a_i & (i \in [1, 2, \ldots, n]); \\ x_{ij} \geqq 0; & \\ \mathrm{Min} f_0 = \sum_{i,j} c_{ij} x_{ij}, & \end{cases}$$

puis si $\tilde{x}_{ij} > 0$ appartient à la base I_0 optimale réalisable de ce problème (F_0), on considère la partition de l'ensemble J des indices j :

$$\mathrm{J} = \mathrm{J}_1 + \mathrm{J}_2 + \mathrm{J}_3$$

telle que, si

$$\sum_{i=1}^{n} \tilde{x}_{ij} = h_j,$$

J_1 est l'ensemble des j tel que $h_j - b_j = \Delta_j > 0$;
J_2 est l'ensemble des j tel que $h_j - b_j = \Delta_j = 0$;
J_3 est l'ensemble des j tel que $h_j - b_j = \Delta_j < 0$.

Un algorithme permet d'obtenir la solution optimale du problème (F) à partir de la solution de (F_0) en transférant toutes les quantités Δ_j des sommets $j \in \mathrm{J}_1$ vers les sommets $j \in \mathrm{J}_3$ de telle sorte que chaque transfert soit optimal et réalisable.

2.2. On peut résoudre de la même manière le problème

$$\begin{gathered} \sum_j x_{ij} = a_i \qquad (i \in [1, 2, \ldots, n]); \\ \sum_i x_{ij} \leqq b_j \qquad (j \in [1, 2, \ldots, m]); \\ \sum_i a_i < \sum_j b_j \qquad \text{et} \qquad x_{ij} \geqq 0; \\ \mathrm{Min} f = \sum_{i,j} c_{ij} x_{ij}. \end{gathered}$$

2.3. La succession des transferts effectivement réalisés dans la méthode exposée en 2.1, permet en même temps de déterminer la zone $\Delta(b)$ dans laquelle l'arbre $\mathcal{A}(b)$ reste identique à lui-même quel que soit b appartenant à cette zone.

2.4. Dans le cas où le nombre n d'indices i et le nombre m d'indices j sont voisins, c'est-à-dire dans le cas où la matrice C des coûts unitaires c_{ij} est presque carrée, une méthode particulière est préconisée :

On partitionne l'ensemble I des indices i en deux sous-ensembles I_1 et I_2.

On résout tout d'abord le problème

$$(F(h))\qquad \begin{cases} \sum_{j=1}^{m} x_{ij} = a_i & (i \in I_1) \\ \sum_{i \in I_1} x_{ij} \leqq b_j & (j \in J) \\ \operatorname{Min} f = \sum_{i,j} c_{ij} x_{ij}. \end{cases} \qquad (x_{ij} \geqq 0);$$

Si $\tilde{x}_{ij}$ appartient à la base optimale réalisable $\mathcal{B}$ du problème, on a

$$\sum_{i \in I_1} \tilde{x}_{ij} = h_j, \quad \forall j \in J.$$

On résout alors le problème complémentaire G

$$(G(h))\qquad \begin{cases} \sum_{j=1}^{m} x_{ij} = a_i & (i \in I_2) \\ \sum_{i \in I_2} x_{ij} = b_j - h_j & (j \in J) \\ \operatorname{Min} g = \sum_{i,j} c_{ij} x_{ij}. \end{cases} \qquad (x_{ij} \geqq 0);$$

Puis, par le processus « balance », on cherche le vecteur $\tilde{h}$ tel que $F(\tilde{h}) + G(\tilde{h})$ soit minimal.

(*) Séance du 11 février 1963.

(Service des Études mathématiques, Électricité de France, Paris.)

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Sur la valeur de l'intensité, au voisinage d'une caustique, du bruit balistique produit par le vol supersonique.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

1. La lettre $\mathfrak{M}$ désigne l'événement (position-instant) bruit balistique qui est observé; les coordonnées cartésiennes ξ, η, ζ, sont liés à l'avion (ξ suivant l'axe du fuselage, η dans le plan de l'aile) et τ est une variable temporelle décrivant la loi horaire du vol dont la vitesse est V_0 et le nombre de Mach M_0; $S^{(F)}(\xi, \tau)$ est la loi des aires des sections du fuselage, $h(\xi, \eta, \tau)$ est la loi des épaisseurs de l'aile, alors que $\rho_0 \varpi^{(F)}(\xi, \tau)$ et $\rho_0 \varpi^{(A)}(\xi, \eta, \tau)$ sont les lois de portance du fuselage et de l'aile (positivement dans la même direction que ζ); on note

$$\sigma^{(F,A)} = \left(\frac{\partial}{\partial \tau} - V_0 \frac{\partial}{\partial \xi}\right)^2 S^{(F,A)}.$$

Soit $\mathbf{P}(\tau)$ la position de l'avion à l'instant τ et soit $\mathbf{M}$ la composante spatiale de l'événement $\mathfrak{M}$;

$$\mathbf{Q} = \mathbf{P}(\tau) + \xi\, \mathbf{e}_1(\tau) + \eta\, \mathbf{e}_2(\tau) + \zeta\, \mathbf{e}_3(\tau)$$

désigne un point générique lié à l'avion; $\rho_0(\mathbf{P}(\tau)) = \rho_0(\tau)$ et $a_0(\tau)$ sont respectivement la masse spécifique et la célérité du son de l'atmosphère non perturbée au point $\mathbf{P}(\tau)$; $\Phi(\mathbf{Q}; \mathbf{M})$ est une fonction du couple de points $\mathbf{Q}$, $\mathbf{M}$ dont la construction, classique ([2]), est explicitée dans ([1]); enfin, si $T(\mathbf{Q}, \mathbf{M})$ désigne le temps mis par une onde sonore pour aller de $\mathbf{Q}$ en $\mathbf{M}$ suivant un rayon sonore, on introduit la fonction

$$\Gamma(\tau, \xi, \eta, \zeta; t, \mathbf{M}) = (t - \tau)^2 - [T(\mathbf{Q}, \mathbf{M})]^2.$$

Avec ce système de notations une formule a été établie dans ([1]), qui donne, en approximation linéaire, le niveau de pression de perturbation $\bar{p}$ en $\mathfrak{M}$ dans la zone de bruit, soit

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} &\bar{p}(\mathfrak{M}) = \iiint d\xi\, d\eta\, d\zeta \sum_i \frac{A(\xi, \eta, \zeta; \tau_i)\, \rho_0(\tau_i)\, \Phi(\mathbf{P}(\tau_i); \mathbf{M})}{2\pi\, a_0(\tau_i)\, |\Gamma_{\tau_i}(\tau_i, \xi, \eta, \zeta; \mathfrak{M})|}, \\ &A(\xi, \eta, \zeta; \tau) = \sigma^{(F)} \delta(\eta)\, \delta(\zeta) + \sigma^{(A)} \delta(\zeta) + \varpi^{(F)} \delta(\eta) \frac{\partial \delta(\zeta)}{\partial \zeta} + \varpi^{(A)} \frac{\partial \delta(\zeta)}{\partial \zeta}. \end{aligned} \right.$$

Dans cette formule, δ désigne la masse de Dirac unité et la sommation en i est étendue aux racines de l'équation en τ

$$\Gamma(\tau, \xi, \eta, \zeta; \mathfrak{M}) = 0.$$

2. Dans la référence ([1]) la formule précédente a été explicitée asymptotiquement en utilisant l'approximation

$$(2) \quad \Gamma \simeq \frac{1}{2} \Gamma_{\tau_0 \tau_0} (\tau - \tau_0)^2 + L(\xi - \xi_0, \eta, \zeta),$$

où τ_0 et ξ_0 annulent Γ_{τ_0} pour $\eta = \zeta = 0$, L étant une forme linéaire de ses arguments. La formule ainsi obtenue dans [1] conduit à un infini de $\bar{p}$ sur la caustique où $\Gamma_{\tau_0\tau_0} = 0$. Au voisinage d'une telle caustique, il faut remplacer (2) par

$$(3)\qquad \Gamma \simeq \frac{1}{6}\Gamma_{\tau_0\tau_0\tau_0}(\tau-\tau_0)^3 + \frac{1}{2}\Gamma_{\tau_0\tau_0}(\tau-\tau_0)^2 + L(\xi-\xi_0, \eta, \zeta),$$

avec la même forme linéaire L; d'ailleurs, à $\Gamma_{\tau_0\tau_0\tau_0}$ on peut substituer sa valeur sur la caustique, soit $\Gamma_{\tau^*\tau^*\tau^*}$, et un $\Delta\tau$ peut être défini, tel que $\Gamma_{\tau_0\tau_0} = \Delta\tau\Gamma_{\tau^*\tau^*\tau^*}$. Pour obtenir Γ_{τ_i} selon l'approximation (3), il est indiqué de poser

$$(4)\qquad X = -\frac{3}{2}\,\frac{L(\xi-\xi_0, \eta, \zeta)}{\Delta\tau^3\Gamma_{\tau^*\tau^*\tau^*}}, \qquad Y = \frac{2}{3}\,\frac{\Gamma_\tau}{\Delta\tau^2\Gamma_{\tau^*\tau^*\tau^*}},$$

moyennant quoi les Y_i correspondant aux Γ_{τ_i} sont racines de

$$(5)\qquad 27(Y^3 - Y^2) = 16(X^2 - X),$$

alors que les τ_i sont donnés par

$$(2 - 3Y_i)(\tau_i - \tau_0) = (3Y_i - 4X)\Delta\tau;$$

d'ailleurs, τ_i peut être remplaçé par τ_0 dans l'évaluation de ρ_0, a_0, Φ, de sorte que la formule (1) devient

$$(6)\qquad \bar{p}(\mathcal{M}) = \frac{\rho_0(\mathbf{P})\,\Phi(\mathbf{P};\mathbf{M})}{3\pi a_0(\mathbf{P})\,\Delta\tau^2|\Gamma_{\tau^*\tau^*\tau^*}|}\iiint d\xi\,d\eta\,d\zeta\sum_i \frac{A(\xi, \eta, \zeta; \tau_i)}{Y_i\left(-\dfrac{3}{2}\,\dfrac{L(\xi-\xi_0, \eta, \zeta)}{\Delta\tau^3\Gamma_{\tau^*\tau^*\tau^*}}\right)}.$$

3. Si le vol est stationnaire ou quasi-stationnaire, τ_0 peut être substitué à τ_i dans A, ce qui permet de simplifier considérablement les formules par application de la loi des aires supersoniques de Hayes; ainsi, si **t** désigne le vecteur unitaire tangent en **P** au rayon de propagation considéré (dirigé vers **M**), on est conduit à définir un fuselage équivalent par la formule

$$(7)\qquad V_0^2 S''(\xi; \tau, \mathbf{t}) = \iint d\eta\,d\zeta\,A(\xi + M_0[\eta\mathbf{e}_2.\mathbf{t} + \zeta\mathbf{e}_3.\mathbf{t}], \eta, \zeta; \tau),$$

S'' étant la dérivée seconde en ξ de l'aire de la section de ce fuselage par un plan normal.

4. Soit T^* le temps mis par l'onde sonore issue de **P** pour aller jusqu'au contact du rayon considéré avec la caustique, et soit G (X) la somme des inverses des modules des racines réelles de (5), le niveau de pression de perturbation au voisinage de la caustique est donné par

$$(8)\qquad \bar{p}(\mathcal{M}) = \frac{\rho_0(\mathbf{P})\,V_0^2(\mathbf{P})\,\Phi(\mathbf{P};\mathbf{M}^*)}{3\pi a_0(\mathbf{P})[\Delta\tau(\mathcal{M})]^2|\Gamma_{\tau^*\tau^*\tau^*}(\tau^*; \mathcal{M}^*)|} \times\int_{-\infty}^{+\infty} S''(\xi, \tau_0, \mathbf{t})\,G\left(\frac{3T^*(\mathbf{P}, \mathbf{M}^*)}{a_0(\mathbf{P})}\,\frac{M_0^{-1}(\xi_0-\xi)}{(-\Delta\tau)^3\Gamma_{\tau^*\tau^*\tau^*}}\right)d\xi,$$

où $\mathcal{M}^* = (\mathbf{M}^*, t^*)$ est l'événement rencontre de l'onde sonore issue de **P**, τ_0 avec la caustique et $\mathcal{M}$ un événement voisin sur la même onde.

5. Lorsque $\Delta\tau \to \infty$, la formule (8) se raccorde avec le comportement au voisinage de la caustique de la formule correspondante (113) de ([1]). Sur la caustique elle-même, $\Delta\tau = 0$ et la formule (8) se simplifie; elle donne une valeur finie de $\bar{p}$ sur la caustique, soit

$$(9) \qquad \bar{p}^{\star} = \frac{\rho_0 V_0^2\, \Phi M_0^{\frac{2}{3}}}{2^{\frac{1}{3}} 3^{\frac{2}{3}} \pi \left(a_0^{\frac{1}{2}} T^{\star}\right)^{\frac{2}{3}} |\Gamma_{\tau^\star\tau^\star\tau^\star}|^{\frac{1}{3}}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{S''(\xi, \tau_0, \mathbf{t})}{|\xi_0 - \xi|^{\frac{2}{3}}}\, d\xi.$$

La caustique est décrite par variation de τ_0, ξ_0, $\mathbf{t}$, c'est-à-dire par variation de la position initiale et de la direction initiale du rayon sonore qui lui est tangent.

6. A titre d'application de la formule (9), envisageons, en atmosphère homogène, un mouvement rectiligne uniformément accéléré, d'accélération ng; la caustique se trouve à une distance $\sigma^\star$ de l'avion (comptée le long du rayon sonore) telle que $(M_0^2 - 1)\, V_0^2 = ng\sigma^\star M_0$; soit $\Pi = \bar{p}^\star/\bar{p}$ le rapport de la pression de perturbation sur la caustique à la valeur correspondante ([3]) au même point dans le cas d'un vol non accéléré, ayant même vitesse en l'instant de départ de l'onde; soit S_0 le maximum de l'aire de la section du fuselage équivalent et L la longueur de l'avion, on trouve

$$(10) \qquad \Pi = (\gamma + 1)^{\frac{1}{2}} 6^{-1} \pi^{-\frac{1}{2}} 2^{-\frac{5}{12}} M_0^{\frac{5}{4}} (M_0^2 - 1)^{-\frac{1}{12}} S_0^{\frac{1}{2}} L^{-\frac{17}{12}} \sigma^{\star\frac{5}{12}} K(\xi_0),$$

$K(\xi_0)$ étant un facteur de forme de l'ordre de l'unité qui vaut

$$(11) \qquad K(\xi_0) \left\{ \int_{-\infty}^{\xi^\star} d\xi \int_{-\infty}^{\xi} \frac{S''(\xi_1)}{\sqrt{\xi - \xi_1}}\, d\xi_1 \right\}^{\frac{1}{2}} = L^{\frac{5}{12}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{S''(\xi)}{|\xi_0 - \xi|^{\frac{2}{3}}}\, d\xi,$$

où $\xi^\star$ annule l'expression sous le signe $\int_{-\infty}^{\xi^\star}$.

(*) Séance du 4 février 1963.

([1]) J.-P. GUIRAUD, *Structure asymptotique des ondes sonores non linéaires émises par un avion supersonique et théorie du bruit balistique* (*Communication au 3e Congrès international des Sciences aéronautiques*, Stockholm, août 1962; Preprint I. C. A. S., 48).

([2]) M. RIESZ, *Acta Mat.*, no 81.

([3]) G. B. WHITHAM, *J. Fluid. Mech.*, 1, no 3, septembre 1956.

(*O. N. E. R. A., Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

AUTOMATIQUE. — *Sur la stabilité asymptotique d'une équation non linéaire aux différences finies du deuxième ordre.* Note (*) de MM. **Pierre Vidal** et **Stefan Wengrzyn**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs étudient les conditions de stabilité d'un système non linéaire, échantillonné, régi par une équation aux différences finies du deuxième ordre.

1. Condition suffisante de stabilité globale. — Soit l'équation du deuxième ordre, aux différences finies, à coefficients non linéaires :

$$x_{n+2}+a(x_{n+1},\, x_n,\, n)\,x_{n+1}+b(x_{n+1},\, x_n,\, n)\,x_n=0. \tag{1}$$

Supposons que le point d'équilibre défini par

$$\Gamma x_{n+1}=\Gamma x_n=0$$

existe.

Il est possible de démontrer que la fonction V :

$$V=\sum_{N}^{n+1}(1-\varepsilon)\,|\Gamma x_k|-\sum_{N}^{n}|a(\Gamma x_{k+1},\,\Gamma x_k,\,k)|.|\Gamma x_k|-\sum_{N}^{n-1}|b(\Gamma x_{k+1},\,\Gamma x_k,\,k)|.|\Gamma x_k| \tag{2}$$

est une fonction de Ljapunov, si n étant supérieur à N, il est possible de trouver un nombre ε positif tel que l'inégalité

$$\varepsilon<1-|a(\Gamma x_{k+1},\,\Gamma x_k,\,k)|-|b(\Gamma x_{k+1},\,\Gamma x_k,\,k)| \tag{3}$$

soit vérifiée.

Démonstration. — *a.* La fonction V est partout positive. Posons

$$V'=\sum_{N}^{n+1}|\Gamma x_k|\,[1-\varepsilon-|a(\Gamma x_{k+1},\,\Gamma x_k,\,k)|-|b(\Gamma x_{k+1},\,\Gamma x_k,\,k)|\,].$$

L'inégalité (3) étant remplie, la fonction V' est positive, et *a fortiori* la fonction V qui lui est toujours supérieure puisque

$$V=V'+\sum_{n}^{n+1}|a(\Gamma x_{k+1},\,\Gamma x_k,\,k)|.|\Gamma x_k|+\sum_{n-1}^{n+1}|b(\Gamma x_{k+1},\,\Gamma x_k,\,k)|.|\Gamma x_k|.$$

b. La différence finie ΔV de la fonction V n'est jamais positive.

Il est évident si

$$A=\sum_{N}^{n}|\Gamma y_k|,$$

il est évident que l'on a

$$\Delta A=\sum_{N}^{n+1}|\Gamma y_k|-\sum_{N}^{n}|\Gamma y_k|=|\Gamma y_{n+1}|,$$

d'où

$$\Delta V=|\Gamma x_{n+2}|\,(1-\varepsilon)-|a(\Gamma x_{n+1},\,\Gamma x_n,\,n)|.|\Gamma x_{n+1}|-|b(\Gamma x_{n+1},\,\Gamma x_n,\,n)|.|\Gamma x_n|.$$

D'après l'équation générale :

$$\Gamma x_{n+2} = -a(\Gamma x_{n+1}, \Gamma x_n, n)\Gamma x_{n+1} - b(\Gamma x_{n+1}, \Gamma x_n, n)\Gamma x_n,$$

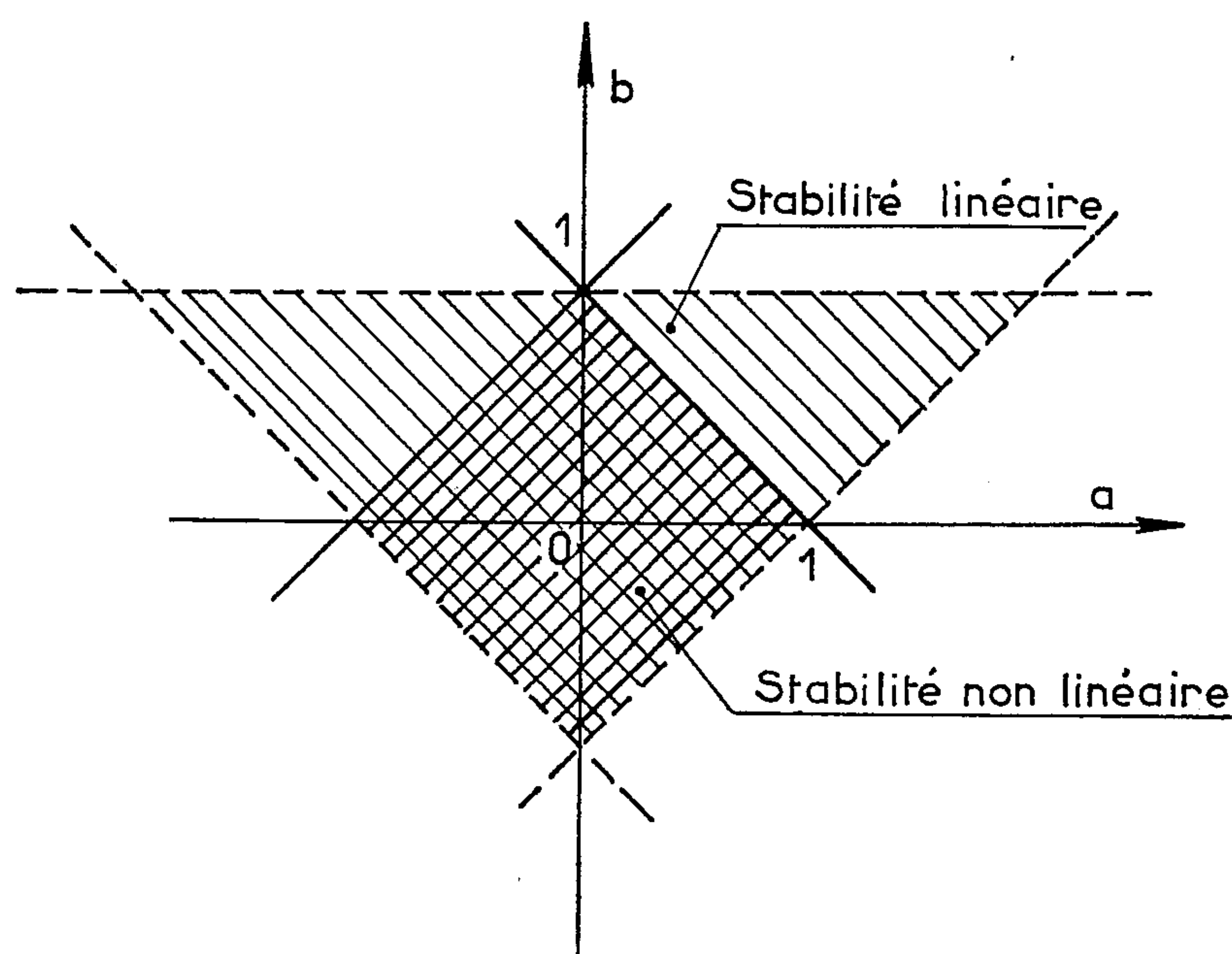
il vient

$$|\Gamma x_{n+2}| \leqq |a(\Gamma x_{n+1}, \Gamma x_n, n)|.|\Gamma x_{n+1}| + |b(\Gamma x_{n+1}, \Gamma x_n, n)|.|\Gamma x_n|,$$

soit

$$\Delta V \leqq -\varepsilon |\Gamma x_{n+2}|,$$

ce qui suffit à démontrer que $\Delta V < 0$.



Domaines de stabilité linéaire et non linéaire.

La fonction V est une fonction de Ljapunov, et la condition suffisante de stabilité asymptotique d'un système non linéaire, régi par l'équation aux différences finies ci-dessous :

$$\Gamma x_{n+2} + a(\Gamma x_{n+1}, \Gamma x_n, n)\Gamma x_{n+1} + b(\Gamma x_{n+1}, \Gamma x_n, n)\Gamma x_n = 0$$

est que, si n étant supérieur à N, il est possible de trouver un nombre ε positif tel que la condition

$$\varepsilon < 1 - |a(\Gamma x_{n+1}, \Gamma x_n, n)| - |b(\Gamma x_{n+1}, \Gamma x_n, n)|$$

soit vérifiée.

2. Comparaison des domaines de stabilité linéaire et non linéaire. — Dans le cas d'une équation aux différences finies linéaire du type

$$\Gamma x_{n+2} + a\Gamma x_{n+1} + b\Gamma x_n = 0.$$

Les conditions de stabilité par le critère d'Hurwitz sont :

$$1 - a + b > 0,$$
$$1 + a + b > 0,$$
$$1 - b > 0.$$

Elles définissent un domaine de stabilité globale représenté sur la figure 1. Il est intéressant de remarquer que dans *le cas d'une équation aux différences finies du deuxième ordre, le domaine de stabilité asymptotique non linéaire est plus petit que le domaine de stabilité linéaire.*

Dans le cas d'une équation aux différences finies du premier ordre, la condition

$$|a| < 1.$$

est identique à celle trouvée par application du critère d'Hurwitz.

(*) Séance du 4 février 1963.

(*Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse E. N. S. E. E. H. T.*, 2, *rue Camichel, Toulouse* et *Chaire de Théorie de régulation de l'École Polytechnique de Silésie, Ul. Katowicka* 10, *Gliwice, Pologne.*)

RELATIVITÉ. — *Les variétés caractéristiques des fluides visqueux en Relativité générale.* Note (*) de M. **Guy Pichon**, présentée par M. Jean Leray.

Nous étudions le problème de Cauchy en Relativité générale pour les équations du mouvement isentropique d'un fluide visqueux. Les caractéristiques qui apparaissent au cours de la résolution sont les variétés tangentes au cône isotrope, les variétés tangentes aux lignes de courant et les variétés définies par l'équation

$$(g^{\lambda\mu} - u^\lambda u^\mu)\,\partial_\lambda f\,\partial_\mu f = 0.$$

Les notations employées sont celles de A. Lichnerowicz ([1]) et Y. Bruhat ([3]).

Le tenseur d'impulsion-énergie. — Nous adoptons comme tenseur d'impulsion-énergie un tenseur considéré par Landau et Lifschitz ([4]) qui coïncide avec celui introduit par A. Lichnerowicz ([2]) en faisant $F = 1$,

$$T_{\alpha\beta} = \varpi u_\alpha u_\beta - p g_{\alpha\beta} + \lambda (g_{\alpha\beta} - u_\alpha u_\beta)\,\Delta_\sigma u^\sigma + 2\mu\varepsilon_{\alpha\beta}, \tag{1}$$

où $g_{\alpha\beta}$ est le tenseur définissant la métrique ($\alpha, \beta = 0, 1, 2, 3$); u_α, le vecteur unitaire tangent aux lignes d'univers de la matière; p, la pression; λ et μ, les constantes usuelles de l'hydrodynamique des fluides; ϖ, l'enthalpie par unité de volume propre; $\varepsilon_{\alpha\beta}$ le tenseur définissant la déformation du milieu

$$2\varepsilon_{\alpha\beta} = \nabla_\alpha u_\beta + \nabla_\beta u_\alpha - u_\alpha u^\lambda \nabla_\lambda u_\beta - u_\beta u^\lambda \nabla_\lambda u_\alpha. \tag{2}$$

Au cours des mouvements isentropiques auxquels nous nous limitons, ϖ peut être considéré comme une fonction de la pression p ou de la densité ρ, ces deux quantités étant reliées par l'équation d'état.

Les équations sont les équations d'Einstein :

$$S_{\alpha\beta} = \chi T_{\alpha\beta}, \tag{3}$$

auxquelles nous ajoutons :

$$u^\alpha u_\alpha = 1, \tag{4}$$

$$F(\rho, p) = 0. \tag{5}$$

Les conditions de conservation. — Le tenseur $S_{\alpha\beta}$ étant conservatif, il résulte de (3),

$$\nabla_\alpha T^\alpha_\beta = 0. \tag{6}$$

D'où l'on tire, par un calcul classique ([1]), l'équation de continuité :

$$\nabla_\alpha(\varpi u^\alpha) = u^\rho \partial_\rho p + \lambda(\nabla_\alpha u^\alpha)(\nabla_\sigma u^\sigma) - 2\mu u^\sigma \nabla_\alpha \varepsilon^\alpha_{\cdot\sigma} \tag{7}$$

et les équations de Navier relativistes :

$$\varpi u^\alpha \nabla_\alpha u_\beta = (g^\alpha_\beta - u^\alpha u_\beta)[\partial_\alpha(p - \lambda \nabla_\rho u^\rho) + \lambda u^\sigma \nabla_\sigma u_\alpha \nabla_\rho u^\rho - 2\mu \nabla_\rho \varepsilon^\rho_{\cdot\alpha}]. \tag{8}$$

En introduisant le tenseur tourbillon

$$\Omega_{\alpha\beta} = \nabla_\alpha u_\beta - \nabla_\beta u_\alpha,$$

il vient

(9) $\varepsilon_{\alpha\beta} = \nabla_\beta u_\alpha + \Theta_{\alpha\beta}$, avec $\Theta_{\alpha\beta} = \Omega_{\alpha\beta} - u^\lambda[\Omega_{\lambda\alpha} u_\beta + \Omega_{\lambda\beta} u_\alpha]$.

Il en résulte la forme suivante pour les équations (8) :

(10) $$\varpi u^\alpha \nabla_\alpha u_\beta = (g^\alpha_\beta - u^\alpha u_\beta)[\partial_\alpha(p - (\lambda + 2\mu)\nabla_\rho u^\rho) + \lambda u^\sigma \nabla_\sigma u_\alpha \nabla_\rho u^\rho - 2\mu \nabla_\rho \Theta^\rho_{.\alpha}].$$

Si nous considérons les mouvements irrotationnels d'un fluide visqueux incompressible ($\Omega_{\alpha\beta} = 0$, $\nabla_\rho u^\rho = 0$), les lignes de courant sont alors solution du système

(11) $$\varpi u^\alpha \nabla_\alpha u_\beta = (g^\alpha_\beta - u^\alpha u_\beta)\partial_\alpha p.$$

Elles sont identiques aux lignes de courant d'un fluide parfait incompressible dont l'enthalpie par unité de volume propre serait ϖ.

Le problème de Cauchy. — Soit Σ une hypersurface orientée dans l'espace dont nous prenons l'équation sous la forme $x^0 = 0$. Les données de Cauchy sur Σ seront

(12) $$g_{\alpha\beta}, \quad \partial_0 g_{\alpha\beta}, \quad u_\alpha,$$

supposées dérivables autant de fois qu'il est nécessaire pour nos calculs.

Les quantités $\partial_i g_{\alpha\beta}$, $\partial_{0i} g_{\alpha\beta}$, $\partial_i u_\alpha$ se calculent par simple dérivation sur Σ. D'autre part, les expressions S^0_λ ne dépendent pas des dérivées $\partial_{00} g_{\alpha\beta}$ [1] et sont donc calculables à l'aide des données de Cauchy. Nous noterons (D. C.) toute fonction des données de Cauchy.

Sous l'hypothèse $g^{00} \neq 0$ on sait [1] que le système des équations d'Einstein est équivalent à

(13) $$\begin{cases} S^0_\alpha = \chi T^0_\alpha, \\ R_{ij} = \chi\left[T_{ij} - \frac{1}{2} g_{ij} T^\alpha_\alpha\right] \quad (i, j, \ldots = 1, 2, 3), \end{cases}$$

$R_{\alpha\beta}$ étant le tenseur de Ricci.

Dès qu'on connaîtra les $T_{\alpha\beta}$, on saura calculer les quantités $\partial_{00} g_{ij}$, sur les dérivées d'indice 2 qui risquent de subir des discontinuités intéressantes physiquement, et ceci en utilisant les relations

(14) $$R_{ij} = -\frac{1}{2} g^{00} \partial_{00} g_{ij} + (\text{D. C.}) \quad [1].$$

Le problème se ramène au calcul des $T_{\alpha\beta}$, c'est-à-dire au calcul des valeurs sur Σ de p, ϖ, $\partial_0 u_\alpha$.

De (1) et (13), on tire

$$u^\alpha T^0_\alpha = (\varpi - p) u^0 = \frac{1}{\chi} u^\alpha S^0_\alpha = (\text{D. C.}).$$

Donc, sous l'hypothèse $u^0 \neq 0$,

(15) $$\varpi - p = (\text{D. C.}),$$

ce qui, à l'aide de l'équation d'état, permet de calculer les valeurs possibles de p et de ϖ.

Calcul des $\partial_0 u_\alpha$. — $u^0 = 0$ entraîne une indétermination sur ϖ et p. Nous supposerons dans ce qui suit $u^0 \neq 0$.

Nous utiliserons un système de coordonnées de Gauss, déjà employé par Synge au cours d'un problème semblable ([5]). Les courbes le long desquelles x^0 varie sont les géodésiques issues des points ξ de Σ et tangentes en un tel point au vecteur $\vec{u}$, le contact n'ayant évidemment lieu que sur Σ. Le repère utilisé en ξ est alors défini par $\vec{u}$ et trois vecteurs tangents à Σ.

Sur Σ on a alors les relations suivantes :

$$\left\{\begin{array}{l} u^0 = 1, \quad u^i = 0, \quad u_\alpha = g_{\alpha 0}, \quad \nabla_\beta u_0 = 0, \quad \partial_0 u_0 = 0; \\ \partial_0 u^0 = g^{0i}\,\partial_0 u_i + (\text{D. C.}), \quad g^{i0} g_{i0} = 1 - g^{00}, \quad \varepsilon_{\alpha 0} = 0; \\ 2\varepsilon_{ij} = -g_{0i}\,\partial_0 u_j - g_{0j}\,\partial_0 u_i + (\text{D. C.}). \end{array}\right. \tag{16}$$

Les relations (13) pour $\alpha = i$ deviennent alors, compte tenu de (15) et (16),

$$[(\lambda + \mu) g^{0j} g_{0i} + \mu g_i^j g^{0k} g_{0k}]\,\partial_0 u_j = (\text{D. C.}).$$

Le déterminant du système a pour expression

$$|K_i^j| = \mu^2 (\lambda + 2\mu)(g^{0k} g_{0k})^3.$$

Les variétés caractéristiques satisfont donc à

$$g^{0k} g_{0k} = 1 - g^{00} = 0,$$

c'est-à-dire dans un système quelconque de coordonnées à

$$(g^{\alpha\beta} - u^\alpha u^\beta)\,\partial_\alpha f\,\partial_\beta f = 0. \tag{17}$$

En résumé, les caractéristiques qui apparaissent dans la résolution du problème de Cauchy sont donc :

— les variétés tangentes au cône isotrope;

— les variétés tangentes aux lignes de courant;

— les variétés définies par (17).

Remarque. — Nous ne pouvons pas calculer les dérivées premières $\partial_0 u_\alpha$ en utilisant les conditions de conservation. Par contre, on peut, à l'aide de ces conditions, calculer les dérivées secondes $\partial_{00} u_\alpha$ et $\partial_0 \varpi$. En effectuant le calcul on ne retrouve dans la résolution que les variétés énumérées ci-dessus.

(*) Séance du 11 février 1963.

([1]) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

([2]) A. LICHNEROWICZ, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 863.

([3]) Y. BRUHAT, *Bull. Soc. Math.*, 1958.

([4]) L. D. LANDAU et E. M. LIFSCHITZ, *Fluid Mechanics*, Pergamon Press, 1959.

([5]) SYNGE, *Theory of Elasticity* (*Math. Z.*, 1959).

(77, *avenue Joliot-Curie, Nanterre, Seine.*)

RELATIVITÉ. — *Sur l'interprétation de la formule de l'écart géodésique.* Note (*) de M. **Antonio Ribeiro Gomes**, présentée par M. Jean Leray.

1. Soit, dans un domaine de V_4 de métrique hyperbolique normale $ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$ [1], la famille de courbes Γ_v d'équations paramétriques $x^\alpha = x^\alpha(u, v)$ de classe C^2 (v étant constant sur chaque courbe) et les vecteurs $\vec{U}$ et $\vec{V}$ définis par

$$(1.1) \qquad U^\alpha = \frac{\partial x^\alpha}{\partial u}, \qquad V^\alpha = \frac{\partial x^\alpha}{\partial v}.$$

Si le paramètre u défini le long de chaque courbe de Γ_v est tel que les équations

$$(1.2) \qquad \frac{\nabla U^\alpha}{du} \equiv \frac{\partial^2 x^\alpha}{\partial u^2} + \Gamma^\alpha_{\beta\gamma} \frac{\partial x^\beta}{\partial u} \frac{\partial x^\gamma}{\partial u} = 0$$

soient toujours vérifiées (et nous le supposerons toujours), les courbes Γ_v sont des géodésiques de V_4 et la formule qui donne l'écart de deux géodésiques infiniment voisines peut s'écrire

$$(1.3) \qquad \frac{\nabla^2 V^\alpha}{du^2} + R^\alpha{}_{\rho,\lambda\mu} U^\rho V^\lambda U^\mu = 0.$$

2. Supposons les courbes de Γ_v des géodésiques de V_4 orientées dans le temps, c'est-à-dire dans le domaine de V_4 correspondant au vide [2], elles sont les trajectoires de particules d'épreuve et choisissons u sur chaque géodésique de façon que

$$g_{\alpha\beta} \frac{\partial x^\alpha}{\partial u} \frac{\partial x^\beta}{\partial u} = 1,$$

soit l'intégrale première de (1.2). Alors u sera la longueur s de l'arc de géodésique, à partir d'une origine convenable et $U^\alpha = \partial x^\alpha/\partial s$ le vecteur unitaire tangent; on démontre [3] encore que

$$(2.1) \qquad U_\alpha V^\alpha = \text{Cte}.$$

3. Considérons l'espace et le temps associés définis par le vecteur unitaire $\vec{u}$ tangent à la ligne de temps et adoptons le repère naturel associé à ce vecteur; prenant pour origine de l'arc s une section d'espace $x^0 = \text{Cte}$, nous y aurons $V^0 = 0$ et (1.3) peut s'écrire en fonction des tenseurs projection d'espace [2]

$$(3.1) \qquad \frac{\nabla^2 V^l}{ds^2} = -\frac{1}{(u_0)^2}\Big[g^{li}\, Y_{ij}\, (U^0)^2\, V^j - \frac{1}{\sqrt{-g}}\, \delta^{npq}\, g^{li}\, g_{jp}\, g_{mq}\, Z_{in}\, U^0\, V^j\, U^m$$
$$- \frac{1}{\sqrt{-g}}\, \delta^{hlr}\, g_{kr}\, Z_{hj}\, U^k\, V^j\, U^0 - \frac{1}{g}\, \delta^{npq}\, \delta^{hlr}\, g_{kr}\, g_{jp}\, g_{mq}\, Y_{hn}\, U^k\, V^j\, U^m \Big].$$

Explicitant les termes d'ordre minimal dans chacun des membres de (3.1), considérant les expressions approchées des tenseurs projection d'espace et supposant la vitesse de la particule petite devant la vitesse de la lumière, on a

$$(3.2) \qquad \frac{d^2 V^l}{ds^2} = -\frac{1}{c^2}\partial_{jl} U^{00} V^j + O\left(\frac{1}{c^4}\right),$$

soit le produit contracté par V^j des termes provenant de $Y(\vec{u})$.

Rapportant le paramètre s avec la variable t, nous avons encore

$$(3.3) \qquad \frac{d^2 V^l}{dt^2} = -\partial_{lj} U^{00} V^j + O\left(\frac{1}{c^2}\right).$$

4. Dans le même domaine de V_4 considéré, supposons maintenant les courbes Γ_v comme trajectoires de photons ou rayons lumineux; elles sont des géodésiques de longueur nulle et (1.2) admet l'intégrale première

$$g_{\alpha\beta}\frac{\partial x^\alpha}{\partial u}\frac{\partial x^\beta}{\partial u} = 0;$$

le paramètre u ne pouvant plus avoir la signification de s est cependant un paramètre choisi de façon telle que (mettant de côté sa signification) (1.2) sont encore vérifiées. Dans ces conditions, (1.3) donne l'écart de deux géodésiques nulles infiniment voisines et $\vec{U}$ est isotrope, (2.1) étant encore valable.

5. Considérant par rapport à u ce que nous avons dit dans 3 pour s, nous aurons (1.3) écrite d'une façon analogue à (3.1), les dérivées calculées par rapport à u.

$\vec{U}$ aura des composantes d'espace du même ordre de grandeur que sa composante de temps et nous pouvons supposer que, pour les géodésiques sous considération, il aura dans le repère naturel les composantes

$$U^0 \simeq 1, \qquad U^1 \simeq 1, \qquad U^2 = U^3 = 0.$$

Explicitant les termes d'ordre minimal dans les deux membres de l'analogue de (3.1), nous obtenons

$$(5.1) \qquad \frac{d^2 V^l}{du^2} = -\frac{1}{c^2}\left[\partial_{lj} U^{00} V^j + \delta_j{}^{1n}\delta^{1lh}\partial_{hn} U^{00} V^j\right] + O\left(\frac{1}{c^3}\right)$$

et rapportant le paramètre u avec la variable t, par l'intermédiaire de $x^0 = ct$, nous pouvons écrire

$$(5.2) \qquad \frac{d^2 V^l}{dt^2} = -\partial_{lj} U^{00} V^j - \delta_j{}^{1n}\delta^{1lh}\partial_{hn} U^{00} V^j + O\left(\frac{1}{c}\right).$$

6. Considérons l'existence, dans une région de l'espace ordinaire à trois dimensions, d'un champ de gravitation avec le potentiel newtonien (2) U^{00}.

Une particule A, de masse unitaire, aura par rapport à un système d'axes de Galilée, l'accélération

$$\gamma^l = -\partial_l U^{00}$$

et si B est une deuxième particule voisine de la première, son accélération est, si V^j sont les composantes du vecteur AB,

$$\gamma^{l'} = -\partial_l U^{00} - \partial_{lj} U^{00} V^j.$$

L'accélération relative des deux particules sera

$$\frac{d^2 V^l}{dt^2} = -\partial_{lj} U^{00} V^j. \tag{6.1}$$

7. L'expression (3.1) exprime la formule de l'écart géodésique en fonction des tenseurs projection d'espace et la valeur de sa première approximation, pour le cas de la particule matérielle, est celle de $Y(\vec{u})$ et par (3.3) et (6.1), on voit que cette valeur est l'équivalente dans la théorie newtonienne de l'accélération relative de deux particules de masses unitaires.

Pour le cas des photons, le tenseur $Y(\vec{u})$ est encore le seul à intervenir dans le calcul de la première approximation de (1.3), cependant (5.2) ne se présente plus comme l'équivalent de (6.1), mais comme une combinaison bien plus compliquée de ces accélérations newtoniennes.

(*) Séance du 28 janvier 1963.
(1) Tout indice grec : 0, 1, 2, 3. Tout indice latin : 1, 2, 3.
(2) A. R. Gomes, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1978.
(3) A. Lichnerowicz, *Ann. Mat. pur. sp.*, série IV, 50, 1960, p. 61.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Les mésons vectoriels dans la théorie du rotateur relativiste pour les particules élémentaires.* Note (*) de MM. **Mohammed Mebkhout** et **Francis Halbwachs**, présentée par M. Louis de Broglie.

On applique la théorie de la « jauge locale » au groupe de jauge interne de la théorie du rotateur relativiste et l'on fait apparaître trois systèmes de trois mésons vectoriels couplés avec les particules élémentaires, étendant ainsi la théorie de Yang et Mills. On en tire une interprétation des bosons comme états liés fermion-antifermion.

La théorie de la « jauge locale » [(1), (2), (3)] a été appliquée par Yang et Mills au groupe du spin isotopique SO_3, et par Sakurai au groupe plus étendu $SO_3 \times A_1 \times A'_1$ (A_1 et A'_1 sont les groupes de jauge abéliens liés respectivement à l'hypercharge et au nombre baryonique), et a fait ainsi apparaître la possibilité pour les particules élémentaires d'émettre des « mésons vectoriels » de très courte portée, peut-être assimilables aux divers bosons de spin 1 découverts récemment. Ces mésons sont susceptibles d'être échangés entre deux particules et permettent ainsi d'interpréter la formation des bosons ordinaires considérés comme états liés fermion-antifermion.

Il nous a paru intéressant d'appliquer la même conception au groupe $G = SO_3^+ \times SO_3^- \times SO'_3$ intervenant dans la théorie du rotateur relativiste [(4), (5), (6)]. (SO_3^+ est le groupe du spin isotopique, SO_3^- est lié à l'étrangeté et SO'_3 au nombre baryonique). Les trois groupes constituant G vont engendrer respectivement trois systèmes de trois champs vectoriels, que nous désignerons par $\mathcal{J}_\mu^{(k)}$, $\mathcal{S}_\mu^{(k)}$, $\mathcal{B}_\mu^{(k)}$ ($\mu = 1, 2, 3, 4$; $k = 1, 2, 3$), le premier système constituant le champ de Yang et Mills. Nous utiliserons le schéma dit de Yukawa (7), employé récemment par l'un de nous pour classer les particules et les résonances (8), lequel introduit un nouveau baryon V formant avec Λ un « doublet d'étrangeté », et assimilable à la particule de Ferro-Luzzi (9) de masse 1 550 MeV.

Nous réservons le nom de *baryons* aux particules *p*, *n*, *V*, Λ, qui forment avec leurs antiparticules un « isospineur » à huit dimensions Ψ fournissant une première représentation irréductible du groupe G. Une autre représentation irréductible est construite sur les particules X^{++}, X^+, p^*, n^*, Ξ^0, Ξ^-, Y^{++}, Σ^+, Y^+, Σ^0, Y^0, Σ^-, qui forment avec leurs antiparticules un « isospineur » à 24 dimensions Φ. Nous leur réserverons le nom d'*hypérons*, en renvoyant pour tous détails aux articles cités en références. Les générateurs J_k^+, J_k^-, S'_k des trois groupes SO_3^+, SO_3^- et SO'_3 respectivement sont représentés dans l'espace des baryons et dans celui des hypérons par des matrices qu'il est aisé de former, opérant sur les spineurs Ψ et Φ.

Le lagrangien des baryons libres s'écrira :

$$\mathcal{L}_0 = \Psi^+\gamma_\mu\partial_\mu\Psi - \partial_\mu\Psi^+\gamma_\mu\Psi + k\Psi^+\Psi,$$

soit une suite de lagrangien de Dirac (le symbole p, n, ... de chaque particule représentant un spineur de Dirac, et la croix désignant l'adjoint multiplié par γ_5). On a une expression analogue $\mathcal{L}'_0$ pour les hypérons libres. Suivant le formalisme général établi par Utiyama ([2]), l'invariance de jauge locale sous le groupe G fait apparaître les mésons vectoriels dans des lagrangiens d'interaction :

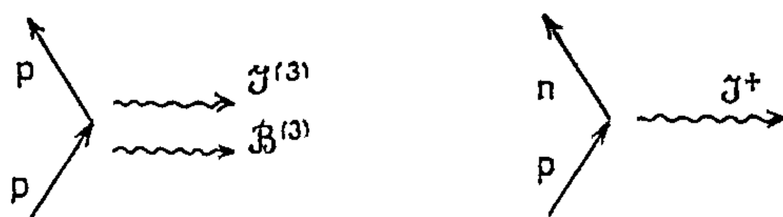
$$\mathcal{L}_i = \Psi^+\gamma_\mu(g_i\mathcal{J}_\mu^{(k)}J_k^+ + g_s\mathcal{S}_\mu^{(k)}J_k^- + g_b\mathcal{B}_\mu^{(k)}S'_k)$$

et, de même, pour les hypérons. Il suffit de développer le calcul au moyen des matrices $J_k^\pm$ et S'_k pour obtenir les termes d'interaction.

En vue d'éliminer certains termes sans signification physique, on est conduit à faire les hypothèses suivantes : On suppose tous les termes du lagrangien *réels*; on suppose que $\mathcal{J}_\mu^{(3)}$, $\mathcal{S}_\mu^{(3)}$ et $\mathcal{B}_\mu^{(3)}$ sont des *vecteurs réels*, ainsi que les combinaisons

$$\mathcal{J}_\mu^\pm = \mathcal{J}_\mu^{(1)} \pm i\mathcal{J}_\mu^{(2)} \qquad \text{et} \qquad \mathcal{S}_\mu^\pm = \mathcal{S}_\mu^{(1)} \pm i\mathcal{S}_\mu^{(2)}$$

qu'on doit introduire pour représenter les transitions quantiques du spin isotopique et de la demi-étrangeté ; par contre les combinaisons $\mathcal{B}_\mu^\pm = \mathcal{B}_\mu^{(1)} \pm i\mathcal{B}_\mu^{(2)}$ sont des *vecteurs imaginaires*. Cette dernière hypothèse élimine des transitions telles que $p \to \bar{n} + \mathcal{B}^+$, les termes correspondants se détruisant dans le lagrangien. Il reste alors deux espèces de termes, tous réels : les termes de *première espèce* tels que $p^+p\,(\mathcal{B}^{(3)} + \mathcal{J}^{(3)})$, et les termes de *seconde espèce* tels que $p^+n\mathcal{J}^+$, représentant respectivement les graphes suivants :



Nous ne considérerons dans cette Note que les termes de première espèce, dont l'interprétation est évidente : le graphe ci-dessus montre que le proton peut, sans changer de nature, émettre un méson $\mathcal{B}^{(3)}$ et un méson $\mathcal{J}^{(3)}$. Comme l'antiproton peut être le siège du processus inverse, on voit que p et $\bar{p}$ pourront *échanger* $\mathcal{B}^{(3)}$ et $\mathcal{J}^{(3)}$ et ainsi constituer un état lié qui doit, comme on le sait, être assimilé à Π^0. On obtient ainsi les termes de première espèce suivants :

Baryons :

$$p^+p\,(\mathcal{B}^{(3)} + \mathcal{J}^{(3)}) + n^+n\,(\mathcal{B}^{(3)} - \mathcal{J}^{(3)}) + V^+V\,(\mathcal{B}^{(3)} + \mathcal{S}^{(3)}) + \Lambda^+\Lambda\,(\mathcal{B}^{(3)} - \mathcal{S}^{(3)});$$

Hypérons :

$$\Sigma^{(+)+}\Sigma^{(+)}(\mathcal{B}^{(3)} - \mathfrak{S}^{(3)} + 2\mathcal{J}^{(3)})$$
$$+ \Sigma^{(0)+}\Sigma^{(0)}(\mathcal{B}^{(3)} - \mathfrak{S}^{(3)})$$
$$+ \Sigma^{(-)+}\Sigma^{(-)}(\mathcal{B}^{(3)} - \mathfrak{S}^{(3)} - 2\mathcal{J}^{(3)})$$
$$+ \Xi^{(0)+}\Xi^{(0)}(\mathcal{B}^{(3)} - 2\mathfrak{S}^{(3)} + \mathcal{J}^{(3)})$$
$$+ \Xi^{(-)+}\Xi^{(-)}(\mathcal{B}^{(3)} - 2\mathfrak{S}^{(3)} - \mathcal{J}^{3)}).$$

On voit (c'est la caractéristique des termes de première espèce) que les coefficients des mésons vectoriels sont simplement les valeurs du demi-nombre baryonique, du spin isotopique et de la demi-étrangeté. Du reste, on n'a considéré ici que les termes relatifs aux particules du tableau de Nishijima Gell Mann.

On peut utiliser ces résultats pour essayer de comprendre le bilan énergétique des états liés représentés par les bosons. Les pions appartiennent à la représentation D (1, 0, 1) de G avec $m' = 0$ (m' = demi-nombre baryonique). Ils correspondent aux états liés $\overline{\mathrm{N}}\mathrm{N}$, $\overline{\Sigma}\Sigma$, $\overline{\Sigma}\Lambda$, $\overline{\Xi}\Xi$. On ne connaît pas les bosons de D (0, 1, 1) qui correspondraient à $\overline{\Lambda}\Lambda$, $\overline{\Lambda}\mathrm{V}$, ou $\overline{\mathrm{V}}\mathrm{V}$. Les kaons appartiennent à la représentation D (1/2, 1/2, 0) ou D (1/2, 1/2, 1), avec $m' = 0$. Ainsi qu'on le fait couramment dans la théorie du spin isotopique (pour Λ et Σ^0), nous pouvons — d'après une suggestion de J.-P. Vigier — considérer les combinaisons

$$\mathrm{K} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathrm{K}_1 - \mathrm{K}_2) \quad \text{et} \quad \mathrm{K}^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathrm{K}_1 + \mathrm{K}_2),$$

où K_1 est le singulet baryonique D (1/2, 1/2, 0) et K_2 le terme central ($m' = 0$) du triplet baryonique D (1/2, 1/2, 1). Dans ces conditions, on peut montrer que K correspondra aux états liés $\overline{\Lambda}\mathrm{N}$, $\overline{\Lambda}\Xi$, $\overline{\Sigma}\mathrm{N}$ et $\overline{\Sigma}\Xi$, tandis que K^* (qu'on propose d'assimiler à l'isobare à 888 MeV) correspond à $\overline{\mathrm{V}}\mathrm{N}$ et $\overline{\mathrm{V}}\Xi$.

État lié.	Couplage.	Défaut de masse calculé.	Défaut de masse observé.
$\overline{\mathrm{N}}\mathrm{N} \to \Pi$	$\mathcal{B}$	1 630	1 740
$\overline{\Lambda}\mathrm{N} \to \mathrm{K}$	$\mathcal{B}$	1 630	1 555
$\overline{\Sigma}\mathrm{N} \to \mathrm{K}$	$\mathcal{B}$	1 630	1 635
$\overline{\mathrm{V}}\mathrm{N} \to \mathrm{K}^*$	$\mathcal{B}$	1 630	1 600
$\overline{\Lambda}\Sigma \to \Pi$	$\mathcal{B} + \mathfrak{S}$	2 080	2 165
$\overline{\Sigma}\Sigma \to \Pi$	$\mathcal{B} + \mathfrak{S}$	2 080	2 240
$\overline{\Lambda}\Xi \to \mathrm{K}$	$\mathcal{B} + \mathfrak{S}$	2 080	1 940
$\overline{\Sigma}\Xi \to \mathrm{K}$	$\mathcal{B} + \mathfrak{S}$	2 080	2 015
$\overline{\mathrm{V}}\Xi \to \mathrm{K}^*$	$\mathcal{B} + \mathfrak{S}$	2 080	1 980
$\overline{\Xi}\Xi \to \Pi$	$\mathcal{B} + 2\mathfrak{S}$	2 530	2 500

On peut alors considérer le « défaut de masse » entre les deux fermions constituants et le boson formé, comme lié aux mésons vectoriels échangés.

Si l'on fait l'hypothèse grossière qu'à chaque type de méson vectoriel correspond un défaut de masse caractéristique, on peut proposer les bilans suivants, où l'on a pris 1 630 MeV pour l'énergie de couplage « baryonique » liée à l'échange d'un $\mathcal{B}^{(3)}$, et 450 MeV pour l'énergie de couplage « étrange » liée à l'échange d'un $\mathfrak{S}^{(3)}$. On a négligé le couplage de Yang et Mills, qui est beaucoup plus faible.

Les écarts par rapport à la moyenne sont inférieurs à 8 %. Du reste il n'y a aucune raison pour que l'énergie liée à l'échange d'un méson donné soit la même quels que soient les fermions mis en jeu. Nous imaginons que l'échange d'un méson réalise un couplage attractif qui se traduit par un puits de potentiel mutuel ayant un profil déterminé. Pour un même puits de potentiel caractéristique d'un boson donné, les différents fermions se situeront à des « profondeurs » différentes dans le puits, et ainsi les énergies mises en jeu pourront varier sensiblement, ce qui expliquerait les écarts observés.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) Yang et Mills, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 191.
(2) Utiyama, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1597.
(3) Sakurai, *Ann. Phys.*, 11, 1960, p. 48.
(4) Bohm, Hillion et Vigier, *Prog. Theor. Phys.*, 24, 1960, p. 761.
(5) L. de Broglie, *Introduction à la nouvelle théorie des particules élémentaires*, Gauthier-Villars, Paris, 1961.
(6) L. de Broglie, Bohm, Halbwachs, Hillion, Takabayasi et Vigier, *Phys. Rev.*,
(7) Katayama, Vigier et Yukawa, *Prog. Theor. Phys.*,
(8) Halbwachs, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2724; *Nuovo Cimento* (sous presse).
(9) Ferro-Luzzi, Solmitz et Stevenson, *U. C. R. L.*, 10 234.

ACOUSTIQUE. — *Étude de la transmission des ondes ultrasonores dans un milieu artificiel hétérogène constitué par des « microbilles » en verre immergées dans un liquide.* Note (*) de MM. **Marie-Louis Gaulard** et **Jean-Claude Loewenstein**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La transmission des ultrasons à travers un échantillon constitué par des microbilles en verre, immergées dans différents liquides, s'accompagne d'une absorption qui est fonction de la dimension des billes. Cette absorption augmente brutalement quand les billes atteignent une certaine dimension critique, qui dépend d'ailleurs du liquide employé.

Au cours de cette étude sur la transmission des ondes ultrasonores dans un milieu artificiel hétérogène constitué par des « microbilles » en verre immergées dans un liquide, nous ferons varier la dimension des billes et la nature du liquide.

Dispositif expérimental. — Les microbilles sont placées à l'intérieur d'un récipient cylindrique (*fig.* 1) en duralumin de diamètre intérieur 38 mm, sur une hauteur de 10 mm environ. Les dimensions de l'échantillon billes-liquide sont imposées par des considérations acoustiques : le diamètre est tel qu'il ne puisse se produire de réflexions parasites sur les parois internes du récipient; la hauteur est suffisante pour obtenir une précision acceptable dans les résultats, mais elle est réduite en raison de l'absorption notable du faisceau ultrasonore par le milieu considéré.

Dans le dispositif expérimental, il faut supprimer absolument toute bulle d'air de l'ensemble billes-liquide, puisque l'air absorbe considérable-

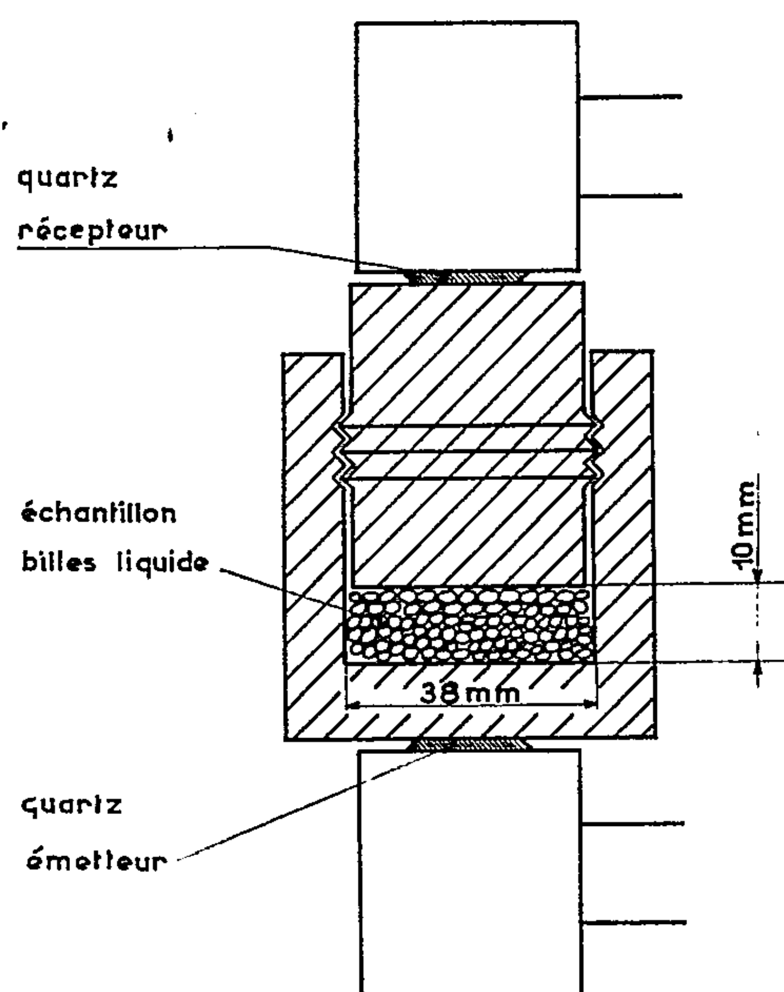


Fig. 1.

ment les ultrasons. De plus, afin de pouvoir comparer les essais entre eux, il convient que les billes soient toujours tassées de la même façon.

Pour réaliser au mieux ces conditions, nous préparons l'échantillon de la manière suivante : nous versons d'abord le liquide dans le récipient, puis nous introduisons les billes dans le liquide. Nous vibrons ensuite l'ensemble à l'aide d'un électroaimant branché sur courant alternatif : nous atteignons rapidement le tassement maximal qui correspond à un indice de 0,58 (l'indice de vide est ici le rapport entre le volume occupé par le liquide et le volume occupé par les billes). Pour terminer, en vissant le couvercle, l'excès de liquide est chassé, entraînant les bulles d'air.

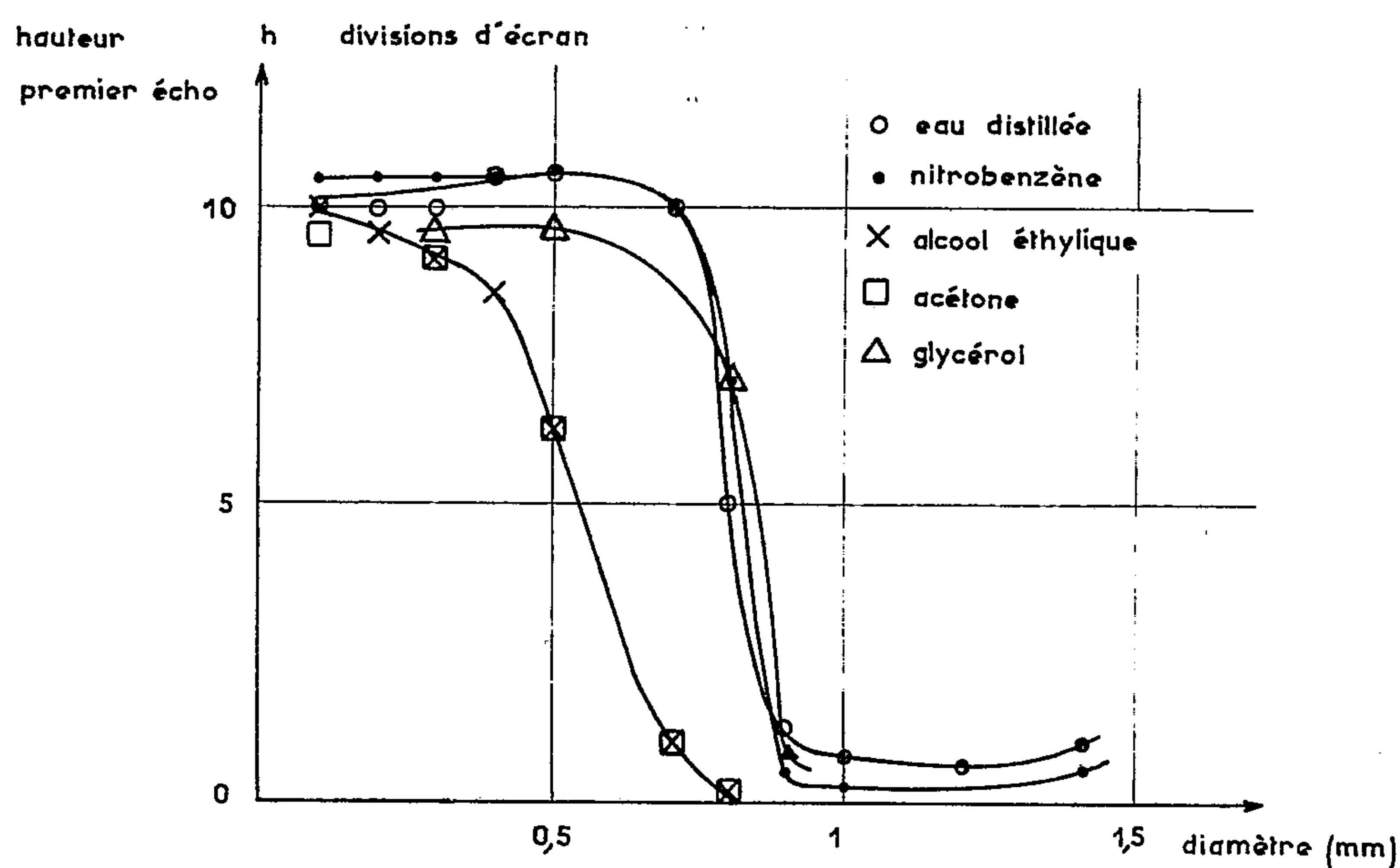


Fig. 2. — Absorption en fonction de la grosseur des billes pour différents liquides.

Le générateur à ultrasons utilisé est un appareil de la S. C. A. M. à quartz piézoélectrique qui émet des trains d'ondes de courte durée; il est conçu pour travailler à la fréquence unique de 1,1 MHz. Nous n'utilisons pour nos essais que le sondage par transmission (*fig.* 1) en ne tenant compte que du premier écho reçu après traversée de l'éprouvette.

Caractéristiques des échantillons expérimentés. — Les billes sont en verre; leur masse spécifique est de l'ordre de grandeur de 2,90 g/cm^3. Les dimensions utilisées sont les suivantes, (diamètre en millimètres) : 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,2 et 1,4.

Nous avons choisi les liquides en fonction des caractéristiques susceptibles d'exercer une influence sur la célérité et l'absorption des ultrasons : masse spécifique, célérité, impédance acoustique, viscosité, viscosité

cinématique, tension superficielle. Nous avons étudié ainsi successivement : l'alcool éthylique, l'acétone, le nitrobenzène, le glycérol, l'eau (*voir* le tableau).

	Alcool éthylique.	Acétone.	Nitrobenzène.	Glycérol.	Eau.
ρ (g/cm³)....	0,789	0,792	1,207	1,261	0,999
c (m/s)......	1 180	1 192	1 473	1 923	1 497
ρc (g/cm².s)...	93.10^3	94.10^3	178.10^3	242.10^3	149.10^3
η (mP)......	11,94	3,311	20,14	8500	10,06
$\mu = \frac{\eta}{\rho}$........	15,08	4,18	16,7	6740	10,08
σ (dynes/cm).	21,7	23,35	44	64,08	72,75

Résultats. — Nous reproduisons ci-dessous les courbes (*fig.* 2) où nous avons porté en abscisse le diamètre des microbilles (en millimètres) et en ordonnée la hauteur du premier écho transmis (en divisions d'écran), le signal d'émission étant maintenu constant pendant toute la durée des mesures.

Quel que soit le liquide employé, nous constatons l'existence très nette d'une bande passante, l'absorption augmentant brutalement quand les billes atteignent une certaine dimension, mais cette dimension critique n'est pas la même pour tous les liquides. Elle est la même pour l'alcool éthylique et l'acétone, très semblable pour le nitrobenzène, l'eau et le glycérol. Nous notons que, au contraire des autres liquides, l'alcool éthylique et l'acétone présentent des caractéristiques voisines en ce qui concerne la masse spécifique, la tension superficielle, la célérité et l'impédance acoustique.

Enffn, comme Barron et Lawley [1], nous avons remarqué que l'introduction des billes de verre dans le liquide ne fait pas varier sensiblement la célérité, et cela quelle que soit la dimension des billes dans la gamme étudiée; la célérité garde toujours la valeur qu'elle avait dans le liquide pur.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) BARRON et LAWLEY, *Proc. Phys. Soc.*, G. B., 72, nº 6, 1958, p. 933-939.

(*École Nationale Supérieure d'Électricité et Mécanique, Nancy.*)

MAGNÉTISME. — *Étude par diffraction neutronique de* $Fe_{0,47}Rh_{0,53}$. Note (*) de MM. **Félix Bertaut, François de Bergevin** et **Georges Roult**, transmise par M. Louis Néel.

Les alliages Fe Rh, au voisinage de la composition équiatomique, passent d'un état non magnétique à $T < T_c$ à un état ferromagnétique pour $T > T_c$ [1]. T_c varie de 150 à 400°K, lorsque la teneur en rhodium varie de 50 à 55 % at. [1]. La transition est du premier ordre, le paramètre de la maille cubique variant de 2,987 Å à l'ambiante jusqu'à 2,998 Å à 90°C [2]. L'alliage équiatomique est du type Cs Cl [Fe en (000), Rh en $(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2})$] [2].

Pour les besoins de la diffraction neutronique, nous avons préparé un alliage à 53 % de rhodium, en réduisant à l'hydrogène entre 350 et 500°C une solution solide de $Fe_2O_3.Rh_2O_3$ qui cristallise dans le type du corindon (Al_2O_3-α). Elle existe d'ailleurs pour toute proportion de rhodium. Dans $Fe_{0,47}Rh_{0,53}$, T_c est au-dessus de l'ambiante.

Phase a-f. — Dans le diagramme à température ordinaire [3] (*fig.* 1 *a*) on peut distinguer trois catégories de raies : *a.* les raies intenses caractéristiques du cube centré [$h + k + l = 2n$; (110), (200), etc.]; *b.* les raies de surstructure caractéristiques de l'ordre des atomes Fe et Rh [$h+k+l=2n+1$; (100), (111), etc.] et, enfin, *c.* les raies d'origine magnétique qui ne peuvent être indexées que dans une maille doublée dans les trois directions x, y, z. Leurs indices sont alors (111), (311), (331), etc., c'est-à-dire tous impairs. Le vecteur de propagation des spins est $[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]$ [5]. La structure antiferromagnétique, formée par les spins de fer est comparable à une structure du type NaCl en ce sens que les spins + occupent les sites de sodium, les spins — ceux de chlore. Tout atome Fe a six voisins proches Fe à spins antiparallèles et aux sommets d'un octaèdre.

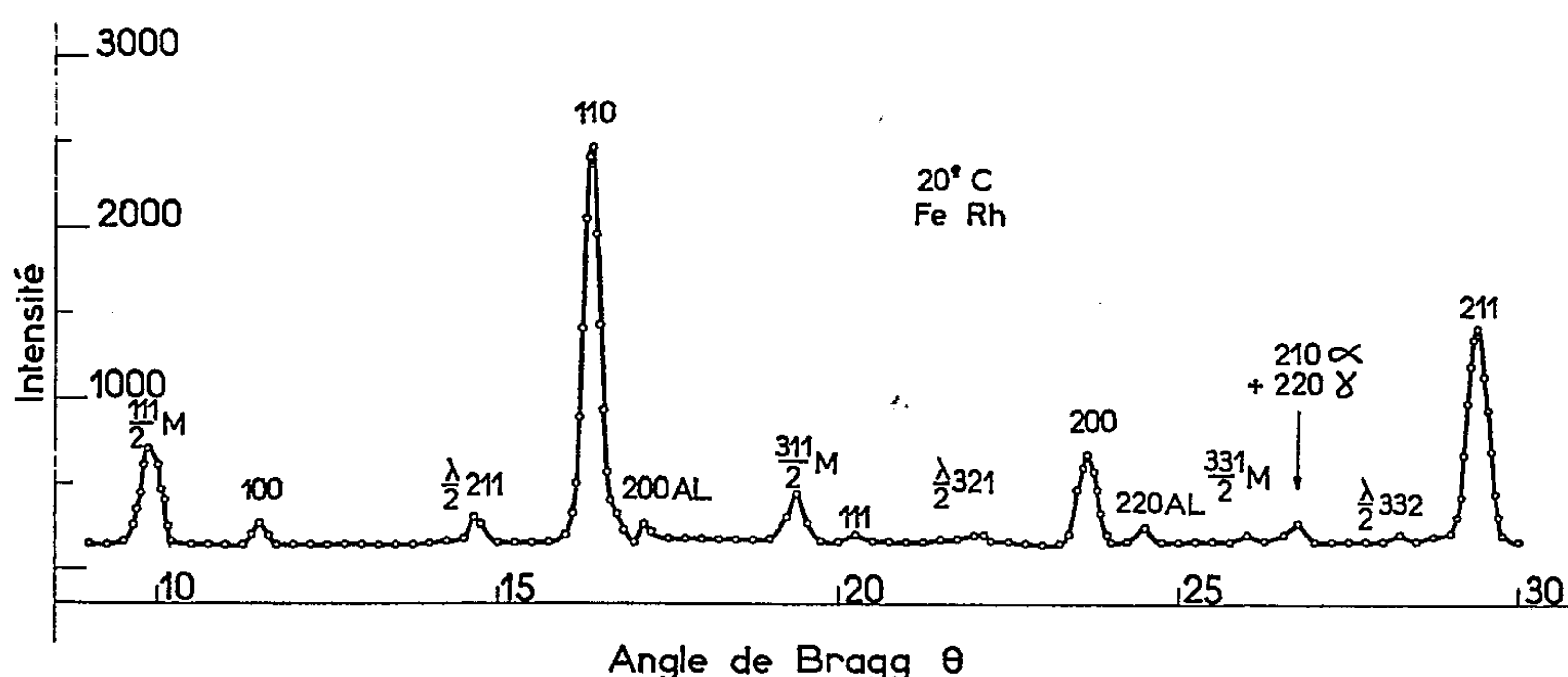


Fig. 1 *a*. — Diagramme de $Fe_{0,47}Rh_{0,53}$ à l'ambiante. Récipient en aluminium.

De la comparaison des intensités des raies (110), (200) (catégorie *a*) et $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ (catégorie *c*), on peut déduire la quantité $p = S_{Fe}^2 + r^2 S_{Rh}^2 = 2,72 \pm 0,04$. Ici S désigne le spin et *r* est le rapport des facteurs de forme magnétiques $r = f_{Fe}/f_{Rh}$ [6]. Si $S_{Rh} = 0$, on aurait $S_{Fe} = 1,65$. Fe serait porteur de 3,3 μ_B.

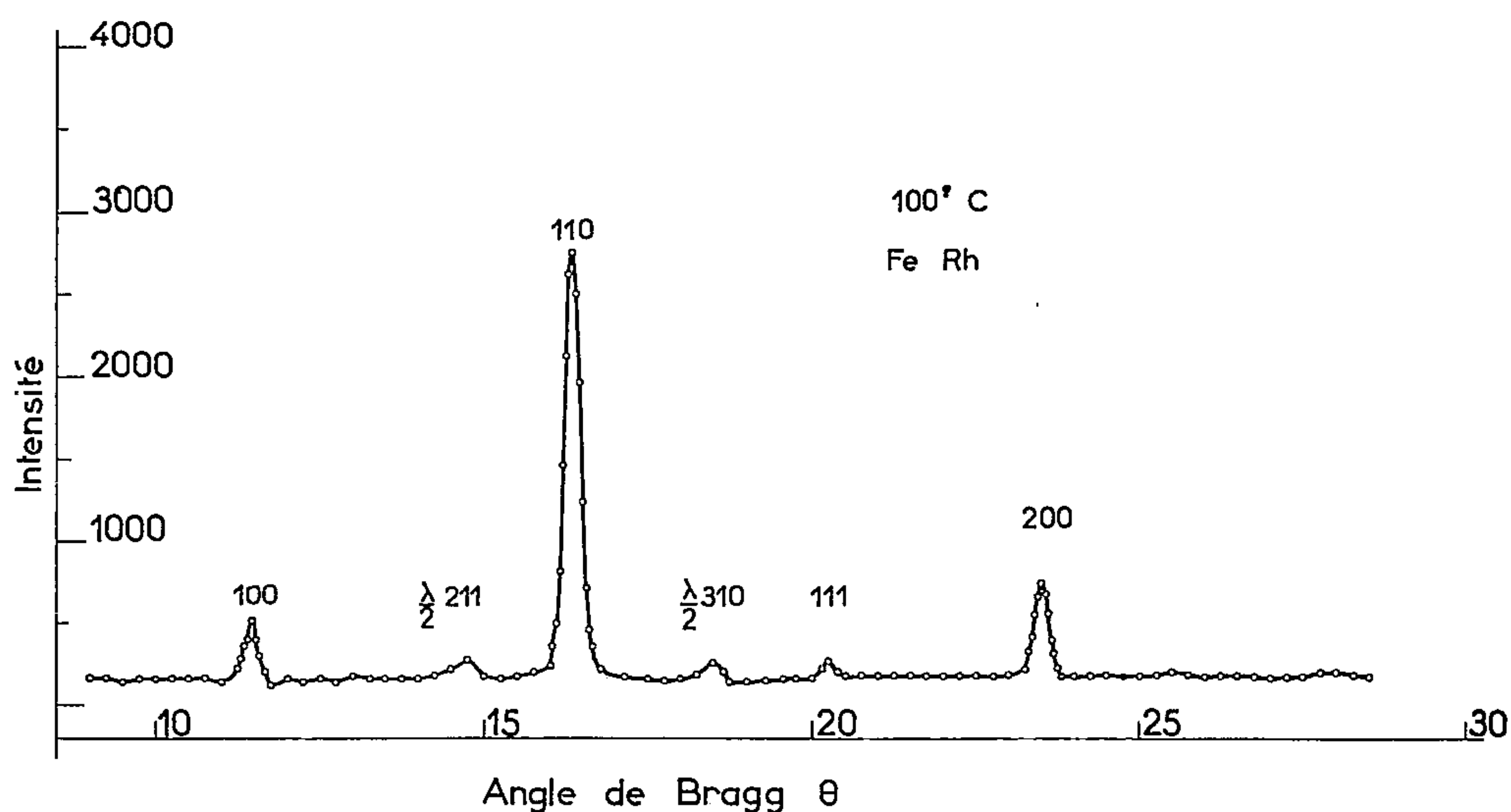


Fig. 1 *b*. — Diagramme de $Fe_{0,47}Rh_{0,53}$ à 100°.

En tout état de cause $r^2 S_{Rh}^2$ est petit devant S_{Fe}^2 et de l'ordre de grandeur de l'erreur de mesure sur p ($r \sim 0,5$; $S_{Rh} < 0,45$ et $r^2 S_{Rh}^2 < 0,06$) de sorte que certainement $S_{Fe} \geqq 1,62 \pm 0,02$ [7].

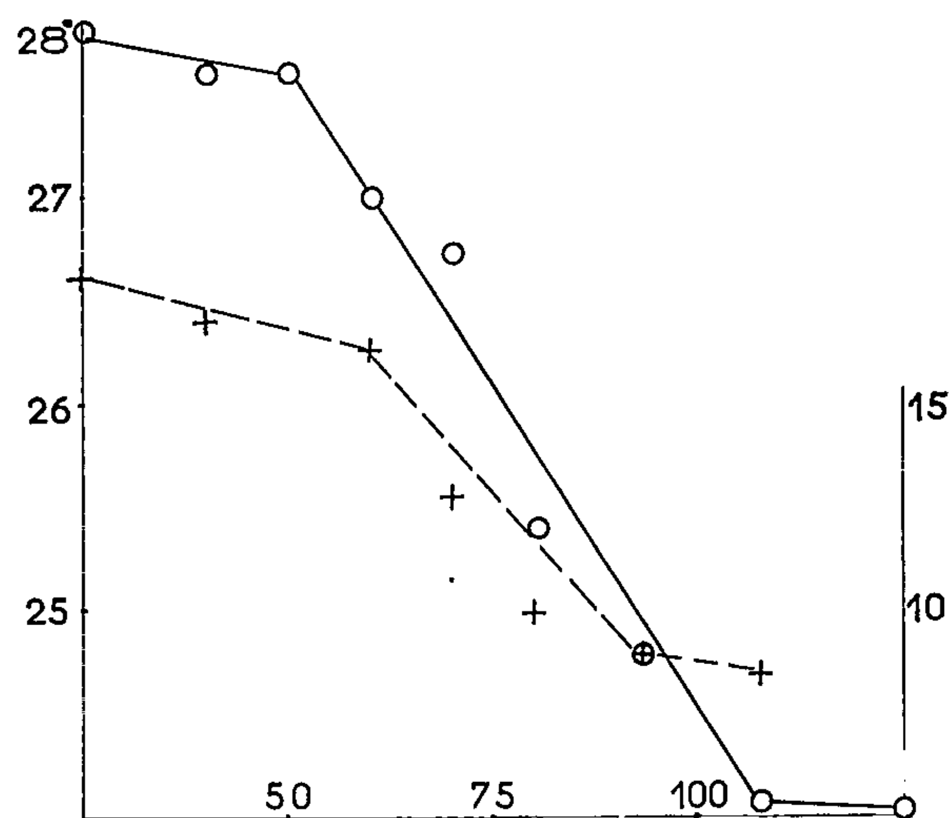


Fig. 2.

Courbe ○ : Position du maximum de la raie (110).

Ordonnées : angle de Bragg (échelle de gauche). Le glissement total de la raie (110) est calculé 4′,3; observé 3′,8.

Courbe + : —·—· : Rapport des intensités observées (110) et (100) (échelle à droite).

Abscisses : la température en degrés centigrades.

Phase f. — Lorsqu'on chauffe l'échantillon, on observe la disparition des raies « antiferromagnétiques » (*fig.* 1 *b*), un glissement du maximum [8] des raies vers les petits angles (*fig.* 2), une augmentation très considérable des intensités relatives des raies (100) et (111) (catégorie *b*) et plus faible des intensités (110) et (200) (catégorie *a*) de sorte que le rapport des intensités expérimentales I (110)/I (100) décroît sensiblement (*fig.* 2). La transition s'étale sur environ 50°C (*fig.* 2 et 3), ce que nous attribuons à l'inhomogénéité de l'échantillon.

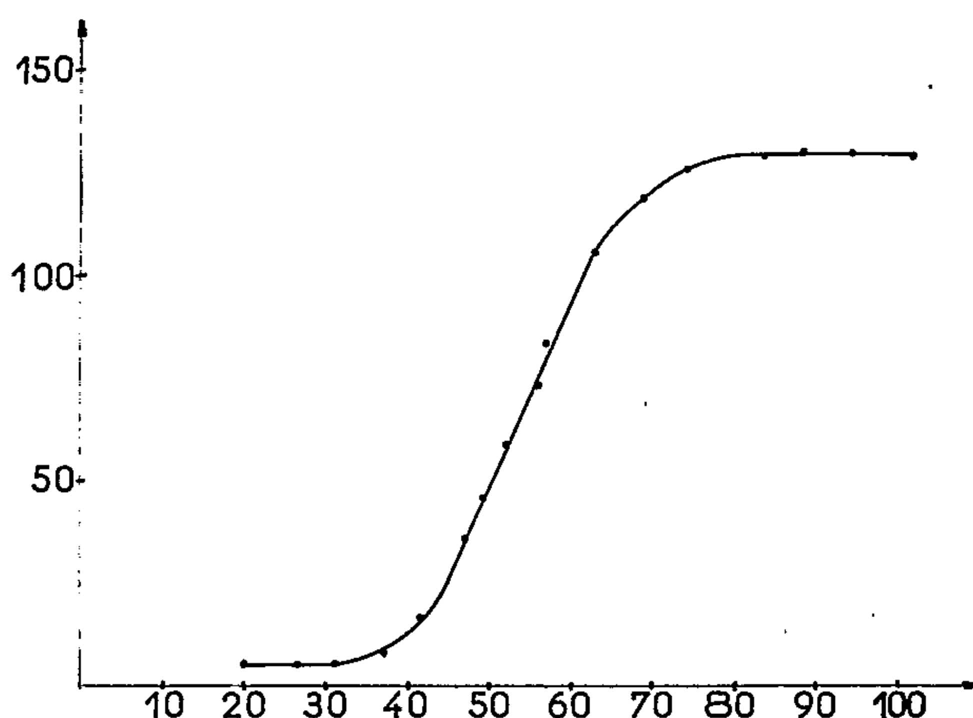


Fig. 3. — Aimantation en u. é. m. en fonction de la température dans un champ de 26 800 Oe.

En principe, l'accroissement ΔI de l'intensité (110) entre l'ambiante et 100°C permet de mesurer la quantité $y = (S_{Fe} + r\,S_{Rh})^2$. En fait, la précision étant alors faible [ΔI = (8 ± 2) %], nous avons préféré utiliser la saturation magnétique [9] (*fig.* 3) qui atteint à 100°C 3,66 μ_B par maille d'où l'on déduit la quantité $z = S_{Fe} + S_{Rh} = 1{,}83$ [9]. La mesure du rapport $I_M/I_N = 1{,}32$ [10] où I_M est l'accroissement d'intensité due au ferromagnétisme et I_N l'intensité nucléaire de la raie (100) nous a permis d'évaluer la quantité $x = (S_{Fe} - r\,S_{Rh})^2 = 1{,}39$. De plus, le rapport expérimental des intensités totales I (110)/I (100) = 9,15 [10] à 100°C nous a fourni une estimation concordante $x = 1{,}41$. Les valeurs x et z conduisent alors à des moments localisés de $\mu_{Rh} = 0{,}8 \pm 0{,}25\ \mu_B$ et $\mu_{Fe} = 2{,}84 \pm 0{,}25\ \mu_B$ [11]. Une étude aux neutrons polarisés [12] pourrait préciser davantage ces valeurs.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) M. Fallot et R. Hocart, *Revue Scientifique*, 8, 1938, p. 498.

(2) F. de Bergevin et L. Muldawer, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1347.

(3) Un diagramme pris à 4,2°K ne montre pas de différences sensibles.

(4) On a de plus les raies du porte-échantillon ainsi que la contribution λ/2 qui est de 0,65 % après correction de Lorentz (λ = longueur d'onde = 1,198 Å).

(5) Cette notation signifie (*cf.* E.-F. Bertaut, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 76) que le signe des spins est ici donné par $\cos 2\pi \mathbf{k}.\mathbf{r} = \cos \pi (x + y + z)$ (x, y, z, coordonnées

des atomes dans la maille chimique) que les spins sont en phase dans les plans (111) et que la maille est à doubler dans les trois sens. Le réseau de translation des spins est **F**.

(6) Les intensités non corrigées, mesurées sur le diagramme 1 *a* sont en unités arbitraires 500, 1945 et 522 pour les raies ($\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$), (110) et (200) respectivement. Longueurs de diffusion : b (Fe) = 0,952.10^{-12} cm et b (Rh) = 0,60.10^{-12} cm; f(Fe) d'après R. NATHANS, C. G. SHULL, G. SHIRANE et A. ANDRESEN, *Tech. Rep.* n° 3, novembre 1958, M. I. T., Cambridge, U. S. A.), soit 0,82, 0,78, 0,61, 0,50 et 0,415 pour les réflexions respectives ($\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$), (100), (110), (111) et (200) des diagrammes 1 *a* et 1 *b*; f(Rh) selon la courbe expérimentale donnée par M. K. WILKINSON, E. O. WOLLAN, H. R. CHILD et J. W. CABLE, *Phys. Rev.*, 121, 1961, p. 74 pour f_{Mo}, soit 0,445, 0,40, 0,135, 0,05 et 0,00 pour le même groupe de raies.

Le rapport *r* avait été pris égal à 1 dans E.-F. BERTAUT et A. DELAPALME, F. FORRAT, G. ROULT, F. DE BERGEVIN et R. PAUTHENET, *J. Appl Phys.*, 33, 1962, p. 1123 et *J. Phys. Soc. Japan*, 17, série B, 3, 1962, p. 53.

(7) Si Rh avait un moment, les spins de Rh formeraient une structure *a-f* analogue à la première, mais non corrélée, car tout atome Rh verrait autant de spins Fe équivalents dans un sens que dans le sens opposé. Si — et cela est probable — le moment de Rh est dû à un mécanisme de polarisation (*via* les électrons de conduction), Rh aurait un moment nul dans la phase *a-f* et différent de zéro seulement dans la phase *f*.

(8) Déterminé par une extrapolation parabolique.

(9) Mesure effectuée par CL. BLOCH et Y. BARNIER : σ (100°C) = 129 u. é. m. Dans $Rh_{0,48}Fe_{0,52}$ J. S. KOUVEL et C. C. HARTELIUS, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 1343 trouvent 115 u. é. m. à 100°C et 130 u. é. m. extrapolé à 0°K.

(10) Après correction de l'effet λ/2 [*cf.* (4)].

(11) Ces valeurs sont aussi en bon accord avec les rapports I (200)/I (111) observées (11,57) (10) et calculées (11,85); toutefois, l'effet de Rh n'est guère sensible pour ces raies. Le paramètre d'ordre à longue distance est de 0,94. Son intervention, négligée ici, ne fait pas varier les moments en dehors des limites de précision indiquées.

(12) Une étude est en cours (G. SHIRANE, R. NATHANS, Brookhaven Laboratories, U. S. A.) pour préciser f (Rh).

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal et Centre d'Études nucléaires, Grenoble.*)

MAGNÉTISME. — *Réalisation d'un amplificateur paramétrique ferrimagnétique à faible puissance de pompage.* Note (*) de MM. **André-Jean Berteaud** et **Henri Le Gall**, transmise par M. Louis Néel.

L'amplificateur réalisé est du type magnétostatique dégénéré à pompage longitudinal, ce qui permet un fonctionnement à partir d'une puissance de pompage de 300 mW. Le principe de fonctionnement est décrit et les résultats indiqués. On signale notamment la possibilité d'amplification pour six modes magnétostatiques différents.

Le mode de fonctionnement de l'amplificateur ferrimagnétique qui a été réalisé peut être rattaché à l'un des principes décrits par H. Suhl ([1]) sous le nom de « type magnétostatique », par le fait qu'il utilise comme circuits résonnant aux fréquences « signal » et « idler » un couple de modes magnétostatiques d'un matériau ferrimagnétique. L'emploi d'une telle disposition entraîne un facteur de remplissage voisin de 1, ce qui abaisse notablement la valeur de la puissance de pompage nécessaire.

Cette valeur peut être encore diminuée par l'utilisation d'un pompage longitudinal plutôt que transversal, ce qui a pour effet de transposer le spectre des modes magnétostatiques par rapport à la fréquence f_p de la source de pompage. En effet, avec un pompage transversal, la précession uniforme de l'aimantation $\vec{M}$ aurait lieu à la fréquence f_p et les modes magnétostatiques utilisables pour l'amplification seraient voisins de la fréquence $f_p/2$ afin de vérifier la relation classique de Manley-Rowe $f_i + f_s = f_p$. Avec un pompage longitudinal, la précession uniforme de $\vec{M}$ est entretenue indirectement par la nutation à fréquence f_p; par conséquent, cette précession a lieu à la fréquence $f_p/2$ et il est possible d'utiliser, comme circuits « signal » et « idler », les modes magnétostatiques intenses encadrant la précession uniforme. Dans ce cas, la puissance de pompage nécessaire devient relativement faible, ainsi que R. T. Denton l'a constaté avec un dispositif original ([2]).

Il y a lieu de faire deux remarques concernant cette disposition. D'une part, la nutation accompagnant la précession ne peut exister que si la section droite du cône, engendré par la rotation de $\vec{M}$ au cours de la précession, est une ellipse. Cela suppose, soit qu'on s'écarte légèrement de la résonance, soit que le champ H. F. de pompage ait une intensité suffisante pour passer de part et d'autre de la résonance à la fréquence $f_p/2$. D'autre part, la relation $f_i + f_s = f_p$ devant toujours être vérifiée, la précession uniforme ne constitue plus le circuit accordé à la fréquence de pompage comme dans tous les autres types de fonctionnement ([1]); ce circuit est constitué par la résonance électromagnétique de la cavité à la fréquence f_p.

Résultats observés. — Une cavité résonnante cylindrique circulaire contenant un grenat d'yttrium monocristallin de forme sphérique, dont la largeur de raie est voisine de 3 Oe, constitue l'élément essentiel du

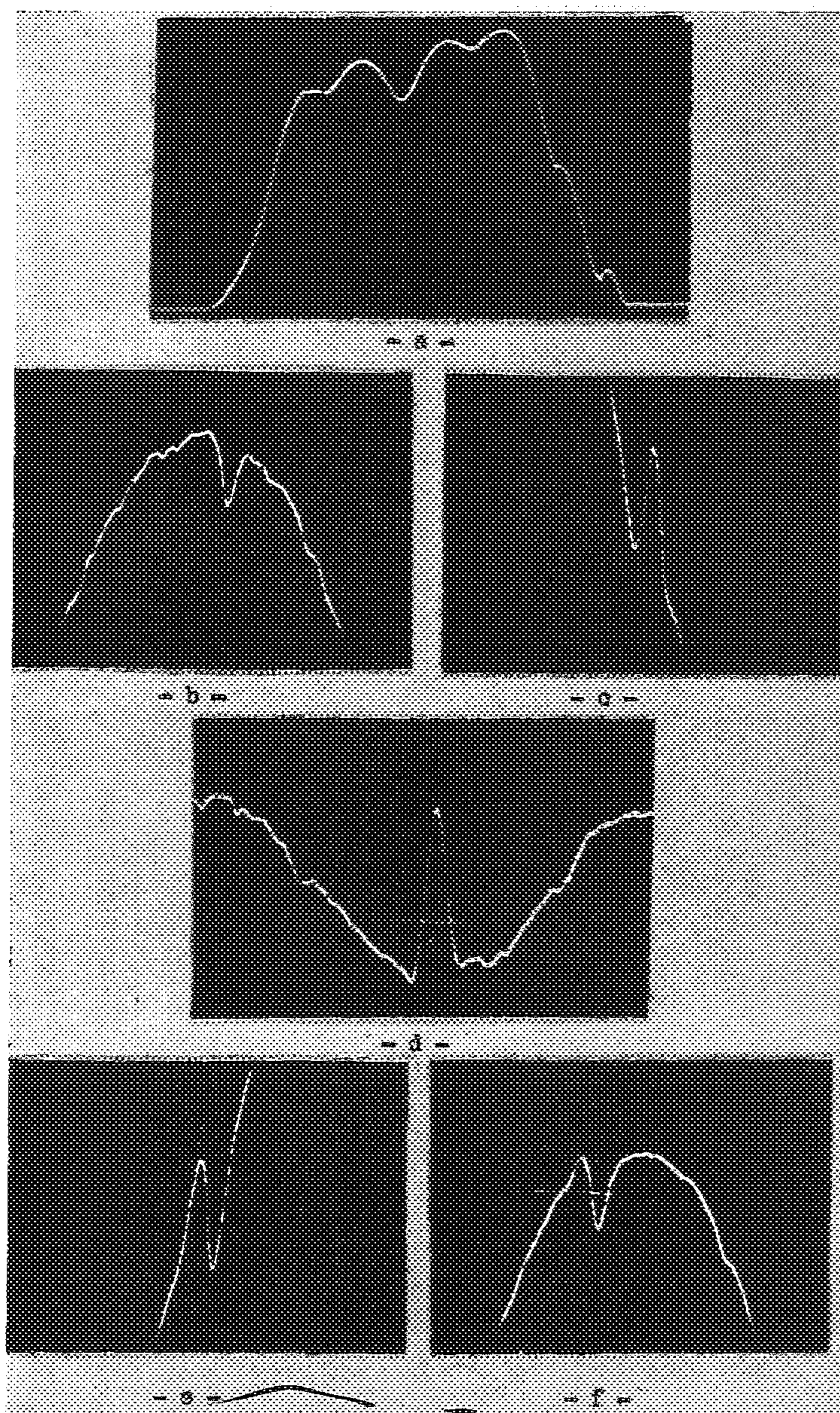


Fig. 1.

montage. Ce grenat d'yttrium, fabriqué au laboratoire par H. Makram, suivant une technique originale, est placé en une région où le champ H. F. de pompage est parallèle au champ continu et présente une intensité et un gradient élevés. Le signal à amplifier (voisin de 4 700 MHz) est couplé

au matériau par une boucle dont le plan est parallèle au champ de pompage (de fréquence 9 400 MHz). La surtension en charge de la cavité est voisine de 2 000.

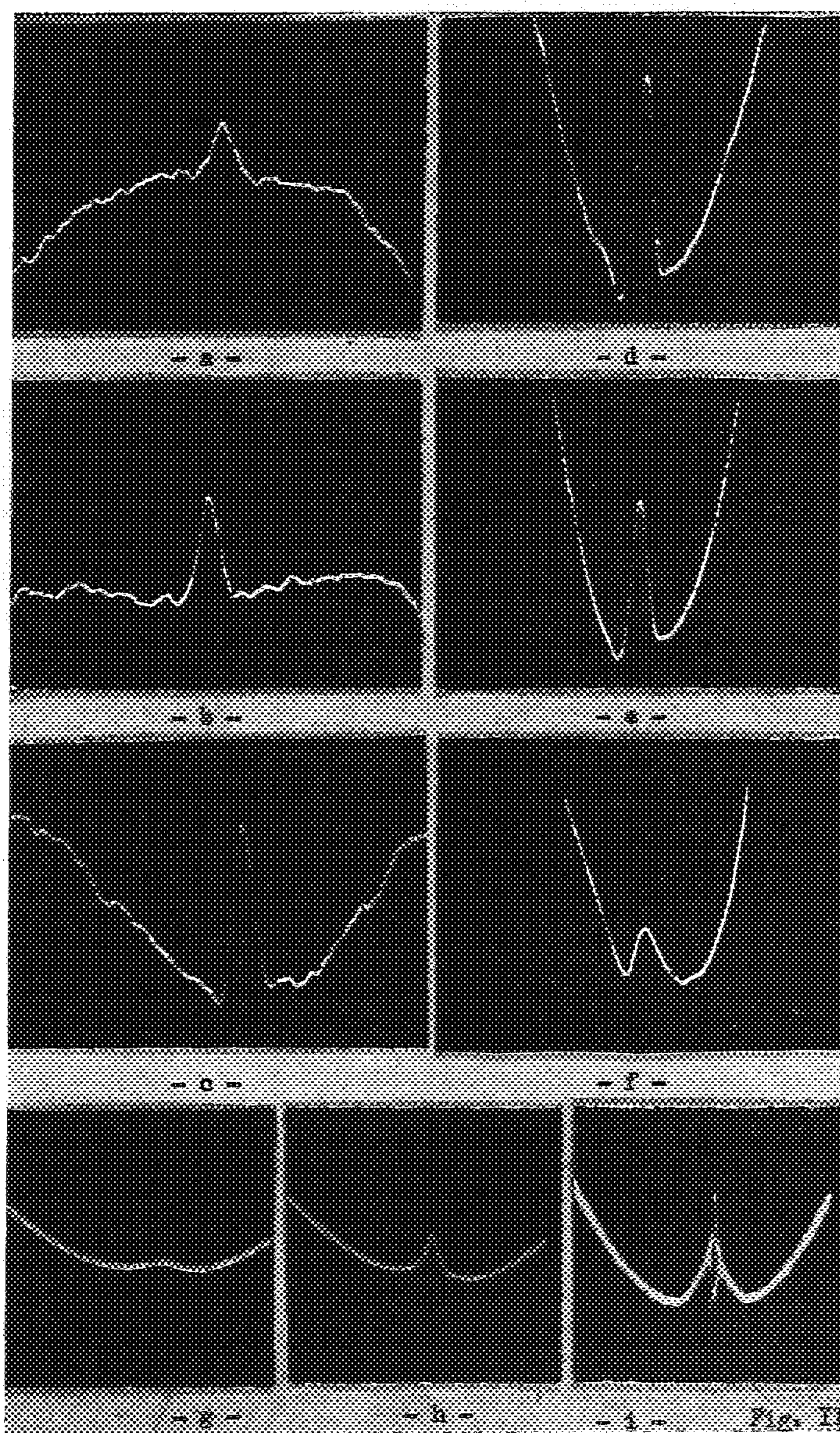


Fig. 2.

Dans l'amplificateur réalisé suivant les principes exposés ci-dessus, le klystron fournissant l'énergie « signal » est modulé en fréquence autour de 4 700 MHz. Le signal réfléchi par la cellule est détecté et appliqué à un oscilloscope pour obtenir tout ou partie du mode du klystron d'une manière classique. En présence d'un champ magnétique continu, dont

on fait varier la valeur autour de 1 600 Oe, de nombreux modes de résonance magnétostatique du matériau peuvent être observés. A titre d'exemple, la figure 1 (*a*) montre cinq de ces modes.

L'énergie de pompage à 9 400 MHz est ensuite appliquée à la cavité. Une amplification est alors observée pour des valeurs du champ continu correspondant à certaines résonances magnétostatiques voisines du mode de précession uniforme. La largeur de raie ΔH des modes magnétostatiques étant grande, cette amplification est faible. Elle dépend notamment de la puissance de pompage appliquée à la cavité (*fig.* 2, *g*, *h*, *i*). La figure 2 (*g*) montre que l'amplification prend naissance pour une atténuation de la puissance de pompage un peu supérieure à 11 dB, ce qui correspond à une puissance appliquée voisine de 300 mW. Au-dessous de 5 dB, un phénomène d'autooscillation apparaît, l'angle de précession θ ayant dépassé la valeur critique θ_c (*fig.* 2, *i*).

Le fonctionnement de l'amplificateur tel que nous l'avons obtenu est du type dégénéré, l'amplification étant réalisée pour des fréquences « signal » et « idler » confondues et égales à $f_p/2$. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que l'amplification peut être obtenue non plus sur un seul mode magnétostatique, mais sur six modes successifs du spectre. On constate alors que l'amplification est d'autant plus grande (*fig.* 2) que le mode magnétostatique considéré est plus intense. Finalement, le phénomène d'amplification disparaît au-delà du sixième mode magnétostatique envisagé.

La figure 1 (*b*, *c*, *d*, *e*, *f*) montre la variation du signal amplifié lorsque, par action sur le champ continu, on déplace le mode magnétostatique de part et d'autre de la fréquence $f_p/2$. Le cliché central *d* correspond à la résonance exacte du mode à $f_p/2$, donc à une valeur maximale pour le gain. Les clichés *c* et *e* correspondent aux cas où le mode magnétostatique est déplacé à gauche puis à droite par rapport au cas précédent *d*. L'amplification se produit alors sur les flancs de la courbe de résonance du mode. Enfin pour les clichés *b* et *f*, où la fréquence $f_p/2$ se trouve en dehors de la résonance du mode magnétostatique, l'amplification est remplacée par une absorption.

Les performances classiques telles que gain, facteur de bruit, largeur de bande n'ont encore pu être mesurées et sont certainement assez médiocres étant donné le ΔH du matériau utilisé. Cette réalisation nous a néanmoins permis de vérifier les principes de base assez complexes de ce type nouveau d'amplificateur.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) H. Suhl, *J. Appl. Phys.*, 28, n° 11, 1957, p. 1225-1236.
(2) R. T. Denton, *J. Appl. Phys.*, 32, n° 3, suppl., 1961, p. 300 S.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Transmission du bruit par les systèmes à gain périodique. Application aux échantillonneurs.* Note (*) de MM. **Jean-Noël Aubrun** et **Pierre Veillet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Introduction. — La relation entre le spectre de bruit à l'entrée et à la sortie d'un système à gain périodique (SGP) est ici calculée dans le cas le plus général, le système étant seulement supposé n'introduire qu'un bruit propre négligeable. Elle est appliquée aux échantillonneurs et au détecteur synchrone, cas particulier de ceux-ci. Il est possible d'étendre à ce cas la définition du facteur de bruit, qui, alors, pour certains signaux peut être rendu très inférieur à 1. Cette propriété, déjà connue pour le détecteur synchrone, est partagée par un certain type d'échantillonneur qui présente, en outre, les avantages de transmettre une plus grande quantité d'information et d'être d'un emploi plus souple.

Paramètres généraux. — Le SGP le plus général peut être représenté par un modulateur parfait encadré de deux filtres; le filtre d'entrée a pour gain $A_e(\omega)$; celui de sortie, $A_s(\omega)$; le modulateur est un système dont le gain $G(t)$ varie périodiquement avec la pulsation $\Omega = 2\pi/T$, mais reste à chaque instant linéaire en fréquence et amplitude. A la sortie de A_e existe une tension, composée d'un signal et d'un bruit, dont l'observation directe constitue le mode ordinaire d'étude. Ce bruit, $X(t)$, est transmis par le système selon le schéma suivant :

$$\overset{(A_e)}{\rightarrow} X(t) \overset{(G)}{\rightarrow} U(t) \overset{(A_s)}{\rightarrow} Y(t).$$

La fonction $G(t)$ sera caractérisée par ses coefficients de Fourier C_n

$$G(t) = \sum_n C_n \exp(jn\Omega t).$$

Relations générales. — Soient respectivement $x(\omega)$, $u(\omega)$, $y(\omega)$ les transformées de Fourier ([1]), $x^2(\omega)$, $u^2(\omega)$, $y^2(\omega)$ les densités spectrales et $\overline{X}^2$, $\overline{U}^2$, $\overline{Y}^2$ les valeurs moyennes quadratiques de $X(t)$, $U(t)$, $Y(t)$. Par définition,

$$U(t) = G(t)\,X(t).$$

Prenons la transformée de Fourier des deux membres ([2]). $G(t)$ admet comme transformée

$$g(\omega) = \sum_n C_n\, \delta_{\omega - n\Omega}. \tag{1}$$

D'après un théorème sur la convolution ([2]),

$$u(\omega) = g(\omega) \star x(\omega)$$

(le signe $\star$ désignant un produit de convolution). Compte tenu de (1), il vient

$$u(\omega) = \sum_n C_n x(\omega) \star \delta_{\omega - n\Omega} = \sum_n C_n x(\omega - n\Omega).$$

Enfin $y(\omega)$ valant $A_s(\omega)\, u(\omega)$, sa moyenne quadratique qui est $y^2(\omega)$, vaut

(2) $$y^2(\omega) = 2\pi \overline{X}^2 \sum_n C_n^2 A_s^2(\omega)\, x_0^2(\omega - n\Omega),$$

où C_n^2 et A_s^2 désignent les carrés des modules de C_n et A_s, et $x_0^2(\omega)$ la densité spectrale normée, soit

$$\frac{x^2(\omega)}{2\pi \overline{X}^2}, \qquad \text{car} \quad \overline{X}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2(\omega) \frac{d\omega}{2\pi};$$

Pratiquement, il sera utile de connaître le carré moyen de $Y(t)$. Or

$$\overline{Y}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} y^2(\omega) \frac{d\omega}{2\pi}.$$

compte tenu de (2) et permutant les signes $\int$ et $\sum$, ce qui est ici légitime, on obtient

(3) $$\overline{Y}^2 = \overline{X}^2 \sum_n C_n^2 (A_s^2 \star x_0^2)_{n\Omega}.$$

Enfin, dans le cas assez fréquent où $X(t)$ provient d'un bruit blanc filtré par A_e, $x_0^2(\omega) = K_e A_e^2(\omega)$, K_e étant une constante valant $1/\int_{-\infty}^{+\infty} A_e^2(\omega) d\omega$, et (3) prend la forme très symétrique

(4) $$\overline{Y}^2 = \overline{X}^2 K_e \sum_n C_n^2 (A_e^2 \star A_s^2)_{n\Omega}.$$

Nous avons donc obtenu en (2) la densité spectrale, et en (3), le carré moyen du bruit à la sortie d'un SGP en fonction de la densité spectrale à l'entrée. L'interprétation physique de (3) est la suivante : chacun des harmoniques de $G(t)$ produit par battement avec les fréquences de bruit, une tension dont la moyenne quadratique est proportionnelle à C_n^2; le produit de convolution représente le résultat du filtrage de cette tension par A_s.

Cas des échantillonneurs. — Nous appellerons ainsi tout SGP dont le gain vaut 1 pendant le temps ε et 0 pendant le reste de la période. Ce qui veut dire qu'on prélève une partie du signal tous les instants T, 2T,... Alors

$$C_n = \frac{\sin \frac{n\Omega\varepsilon}{2}}{n\pi}.$$

Nous supposons que A_e et A_s sont des cellules RC passe-bas de constantes de temps T_e et T_s, le bruit étant blanc à l'entrée de A_e. Appliquons (4) avec

$$A_e^2 \star A_s^2 = \frac{T_e + T_s}{(T_e + T_s)^2 + (T_e T_s \omega)^2} \qquad \text{et} \qquad K_e = \frac{T_e}{\pi}.$$

Nous calculons le $\sum_n$ par la méthode des résidus et il vient

$$\overline{Y}^2 = B\overline{X}^2\left(z - \operatorname{sh} z + 2 \coth \pi N \operatorname{sh}^2 \frac{z}{2}\right), \tag{5}$$

où

$$N = \frac{T}{2\pi}\left(\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_s}\right), \qquad B = \frac{T_s T_e^2}{T(T_e + T_s)^2} \qquad \text{et} \qquad z = \frac{\varepsilon}{T_e}.$$

Enfin, étudions le cas où $T_e \ll T \ll T_s$; la valeur approchée de $\overline{Y}^2$ est

$$\overline{Y}^2 = \overline{X}^2\left(\frac{T_e^2}{T_s T}\right)(z - 1 + e^{-z}). \tag{6}$$

Facteur de bruit. — Supposons qu'à la sortie de A_e existe un signal périodique S_x, de pulsation Ω_s très voisine de Ω (par exemple, une raie de résonance nucléaire). Posons

$$S_x = \sum_k S_k \exp(jk\Omega_s t).$$

Après G (t) on obtient le signal

$$S_u = \sum_n \sum_k C_n S_k \exp(j(n\Omega + k\Omega_s)t).$$

Puisque le filtre A_s ne laisse passer que les fréquences petites devant celles du signal ($T_s \gg T$), seuls les termes tels que $n + k = 0$ seront transmis, et le signal de sortie sera de la forme

$$S_y = \sum_k C_k S_k \exp(jk(\Omega - \Omega_s)t). \tag{7}$$

Si les C_k sont indépendants de k pour les valeurs de k telles que S_k soit différent de zéro, alors S_y reproduit exactement S_x, mais à une fréquence beaucoup plus faible. Nous définirons le facteur de bruit relatif à ce type de signaux par :

$$F = \frac{\dfrac{S_x^2}{\overline{X}^2}}{\dfrac{S_y^2}{\overline{Y}^2}}. \tag{8}$$

Avec la restriction faite plus haut sur les C_k, il est évident que la valeur de F ne dépendra pas des S_k et que nous pouvons la calculer en prenant pour S_x une valeur sinusoïdale pure. Notons cependant que la quantité

d'information augmente avec le nombre des S_k qu'il est possible de transmettre, soit finalement avec le nombre d'harmoniques de G (t). Compte tenu de ce que $C_1 = (1/\pi) \sin (\pi z T_e/T)$, on trouve

$$F = \pi^2 \frac{\frac{T_e^2}{T_s T}(z - 1 + e^{-z})}{\sin^2\left(\frac{\pi z T_e}{T}\right)}. \tag{9}$$

Cette fonction de z est décroissante, mais reste toujours très petite devant 1, car $T_s \gg T \gg T_e$. Si l'on désire beaucoup d'information, il faut que z soit assez petit, car les C_k sont pratiquement indépendants de k tant que $z \ll T/\pi k T_e$. A la limite, pour z tendant vers zéro, on a

$$F_0 = \frac{T}{2T_s}.$$

Donc, pour une transmission maximale d'information, ce type d'échantillonneur augmente le rapport signal sur bruit dans le rapport $(2T_s/T)^{1/2}$. Dans le cas du détecteur synchrone, z est grand, car $\varepsilon = T/2$ et la valeur de F est alors $F_d = (\pi^2/2)(T_e/T_s)$ qui est plus petit que F_0; mais ici on ne peut transmettre qu'une sinusoïde.

Conclusion. — Nous avons établi la formule générale donnant le bruit à la sortie d'un SGP en fonction de celui à l'entrée. Nous l'avons appliqué aux échantillonneurs et montré que, sous certaines conditions, un échantillonneur réalisait une véritable transposition de fréquence, en augmentant de ce fait le rapport signal sur bruit. Cette intéressante propriété rend possible l'enregistrement d'un signal basse fréquence sur un enregistreur graphique classique, tout en « sortant » le signal du bruit. Le facteur de bruit de ce système est cependant moins bon, toutes choses égales par ailleurs, que celui du détecteur synchrone, dans le cas où le bruit est blanc. Mais cela n'est plus vrai avec d'autres types de bruit, et l'on peut montrer, grâce aux relations que nous avons établies, que ce serait l'inverse dans le cas d'un bruit Flicker. Nous avons éprouvé expérimentalement cette théorie et obtenu d'intéressants résultats qui seront publiés prochainement.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) Au sens de la théorie des fonctions aléatoires; R. FORTET, *Cours de probabilités*.

(2) Au sens des distributions; L. SCHWARTZ, *Distributions et convolution*.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise*.)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur un couplage moteurs asynchrones d'induction-décaleur de phase ou moteurs asynchrones d'induction autotransformateur.* Note (*) de M. **Pierre Lalangue**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur propose un dispositif permettant de faire varier la vitesse de moteurs asynchrones d'induction polyphasés à rotor bobiné, dans une gamme étendue, par l'intermédiaire d'un décaleur de phase. Il montre également qu'un autotransformateur peut être substitué à ce décaleur.

Selon la figure, considérons deux moteurs asynchrones d'induction triphasés, identiques, à rotor bobiné et fixés sur le même plan. L'axe de la phase 1 du premier stator est alors parallèle à l'axe de la phase 1 du deuxième stator. Il en est de même des axes des phases 2 et 3 de chaque stator. Les arbres de ces deux machines sont mécaniquement couplés de telle façon que les axes de deux phases homologues du premier rotor et du deuxième rotor, soient confondus.

Au point de vue électrique, les stators des deux machines sont alimentés à partir d'une même source de façon à produire deux champs tournants dans le même sens qui, par rapport à deux points fixes situés identiquement à la périphérie interne de chaque stator, se comportent comme deux quantités alternatives sinusoïdales en phases et de même amplitude.

Si les bagues des deux moteurs étaient directement reliées entre elles, les courants rotoriques seraient constamment nuls et aucun couple ne pourrait être développé sur l'arbre du groupe. En effet dans chaque phase du secondaire la force électromotrice résultante serait nulle car les forces électromotrices induites dans les enroulements d'une même phase situés : l'un sur le rotor 1, l'autre sur le rotor 2, sont en opposition. Afin de provoquer le passage d'un courant rotorique réglable, un décaleur de phase de rapport de transformation égal à l'unité est inséré entre les deux rotors.

Soient :

V_1 la tension de pulsation ω appliquée aux bornes de chaque enroulement statorique;

$\mathcal{L}_1$ et $\mathcal{L}_2$ les inductances cycliques du primaire et du secondaire d'un moteur;

$\mathcal{M}$, l'inductance mutuelle cyclique entre stator et rotor d'un moteur;

R_2, la résistance de chaque phase d'un secondaire;

g, le glissement;

$p\theta_0$ le décalage électrique entre les deux armatures du décaleur de phase.

Les équations de fonctionnement du dispositif s'écrivent en négligeant les pertes primaires et en supposant que le décaleur est un appareil idéal :

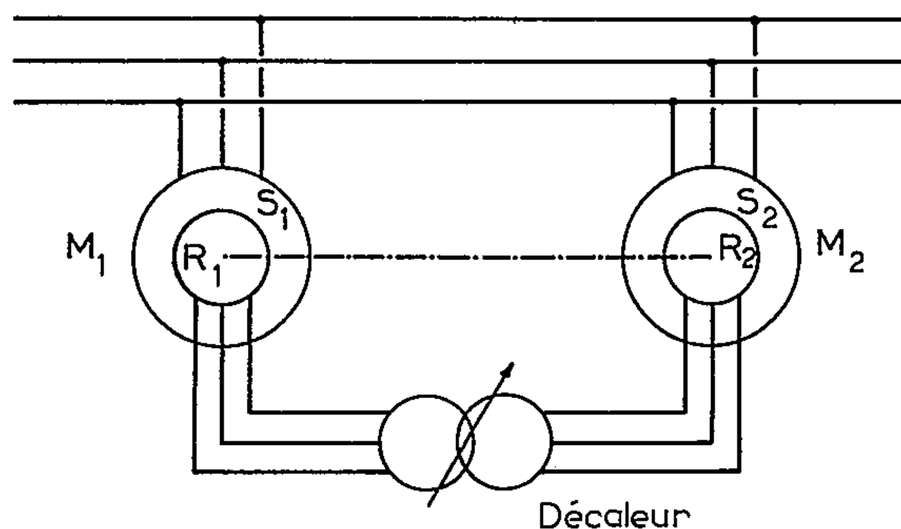
$$(1)\quad \begin{cases} V_1 = j\mathcal{L}_1\omega I_{11} + j\mathcal{M}\omega I'_2, \\ V_1 = j\mathcal{L}_1\omega I_{12} - j\mathcal{M}\omega I'_2 \underline{|p\theta_0}, \\ 0 = 2\left(\dfrac{R_2}{g} + j\mathcal{L}\omega_2\right) I'_2 + j\mathcal{M}\omega I_{11} - j\mathcal{M}\omega I_{12} \underline{|-p\theta_0}, \end{cases}$$

Dans ces expressions, I_{11} et I_{12} sont les courants par phase dans les stators 1 et 2, tandis que I'_2 représente un courant de même module et de même phase que le courant secondaire mais de pulsation ω.

A partir des équations (1) on détermine le courant total absorbé par le groupe, puis le couple par phase,

$$C = V_1^2 \left(\frac{\mathfrak{M}}{\mathcal{L}_1}\right)^2 \frac{p}{\omega} \frac{\frac{R_2}{g}}{\left(\frac{R_2}{g}\right)^2 + (N_2\omega)^2}(1 - \cos p\theta_0),$$

expression dans laquelle N_2 représente l'inductance de fuites totales ramenée au secondaire.



C est donc fonction de g et de θ_0. Pour un couple donné sur l'arbre des machines, la vitesse du groupe est fonction de l'angle $p\theta_0$. Elle est maximale pour $p\theta_0 = 180°$ et nulle pour $p\theta_0 = 0°$.

Tout appareil inséré dans les connexions rotoriques, qui permet de modifier l'une des caractéristiques des forces électromotrices dont les enroulements d'un rotor sont le siège, par rapport à celles des forces électromotrices induites dans les enroulements de l'autre rotor pourra être utilisé. Un autotransformateur permettra par exemple d'agir sur le module de certaines des forces électromotrices, tandis que le décaleur agissait sur leur phase. Le dispositif correspondant consiste donc à remplacer le décaleur par un autotransformateur.

Appelons $k = n_1/n_2$ le rapport de transformation de l'autotransformateur (n_2, nombre total de spires par phase); k est toujours compris entre zéro et l'unité. Avec les mêmes notations que ci-dessus, les équations de fonctionnement s'écrivent :

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} V_1 &= j\mathcal{L}_1\omega I_{12} + j\mathfrak{M}\omega I'_{22}, \\ V_1 &= j\mathcal{L}_1\omega I_{11} + j\mathfrak{M} I'_{21}, \\ 0 &= j\mathfrak{M}\omega I_{12} - j\mathfrak{M}\omega k I_{11} + \left(\frac{R_2}{g} + j\mathcal{L}_2\omega\right)(1 + k^2) I'_{22}, \end{aligned} \right.$$

avec

$$\frac{I'_{22}}{I'_{21}} = -\frac{1}{k}.$$

I'_{21} et I'_{22} sont des courants de même phase et de même module que les courants circulant dans les rotors de chaque moteur, mais de pulsation ω. Par ailleurs, l'équation du secondaire est écrite en ramenant toutes les grandeurs au secondaire du moteur 2 et en considérant l'autotransformateur comme un appareil idéal.

Les équations (2) permettent de déterminer I_{11} puis I_{12} donc le courant total absorbé par le groupe. Ce courant total étant connu, on passe au couple

$$C = V_1^2 \left(\frac{\mathcal{M}}{\mathcal{L}_1}\right)^2 \frac{p}{\omega} \frac{(1-k)^2}{1+k^2} \frac{\frac{R_2}{g}}{\left(\frac{K_2}{g}\right)^2 + N_2^2 \omega^2},$$

expression qui montre que le couple est fonction de g et de k. Pour un couple donné, la vitesse est donc fonction de k; elle est nulle pour $k = 1$ et maximale pour $k = 0$.

(*) Séance du 11 février 1963.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E.N.S.E.E.H.T., Toulouse.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Spectres d'émission infrarouge du cadmium et de l'hélium.* Note (*) de M. **Jacques Séguier**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude, entre 1,6 et 3,7 μ, des spectres d'émission du cadmium et de l'hélium. Détection et classification de plusieurs nouvelles raies.

Les spectres du cadmium et de l'hélium ont été observés, dans le domaine spectral compris entre 1,6 et 3,7 μ, à l'aide d'un monochromateur type Pfund, possédant des miroirs de 2 m de distance focale et des fentes de 4 cm de hauteur. Une cellule photorésistante au sulfure de plomb servait de détecteur. Pour le cadmium, la source utilisée était une lampe spectrale Philips et pour l'hélium un tube de quartz sans électrodes, dans lequel le gaz était excité par un générateur microondes. Le tube contenait également de l'azote; des raies du carbone, présent à titre d'impureté, figuraient

Tableau I.

Liste des raies infrarouges identifiées de Cd I
(entre parenthèses, mesures et identifications de Masaki.)

Identification proposée.	Nombres d'onde (cm⁻¹).	Longueurs d'onde dans l'air calculées (Å).	Longueurs d'onde mesurées (Å).	Intensités observées.	Ordre.
8^3D_1-6^3P_2 (3^3P_2-6^3D)...	10 764,8	9 286,9 (9 289)	9 292	20	3
{ 7^3D_1-6^3P_1 (3^3P_1-5^3D)...	9 528,5	{ 10 492,0 (10 488)	10 490	5	3
{ 7^3D_2-6^3P_1 (»)...	9 531,3	{ 10 488,9			
{ 7^3D_3-6^3P_2 (3^3P_2-5^3D)...	9 361,8	10 678,9 (10 682)	{ 10 675	5	2
{ 7^3D_2-6^3P_2 (»)...	9 357,2	10 684,1	{ 10 680	8	3
5^3F_2-5^3D_1............	8 607,9	11 614,1	11 615	6	2
			11 613	5	3
$5^3F_{2,3}$-5^3D_2(3^3D_1-5^3F)...	8 595,8	11 630,4 (11 630)	11 630	11	2
			11 630	8	3
$5^3F_{2,3,4}$-5^3D_3..........	8 577,7	11 655,0	11 655	17	2
			11 653	12	3
6^3D_1-6^3P_0............	6 962,6	14 358,5	14 357	4	2
6^3D_2-6^3P_1............	6 897,7	14 493,6	14 491	34	2
6^3D_1-6^3P_1............	6 891,9	14 505,8	14 505	10	2
6^3D_2-6^3P_2............	6 723,6	14 868,9	14 870	15	2
6^3D_1-6^3P_2............	6 717,8	14 881,8	14 882	2	2
5^1D_2-4^3F	6 361,9	15 714,3	15 712	80	2
7^3P_2-5^3D_3........	5 576,8	17 926,6	17 925	5	1
			17 925	5	2
6^1D_2-6^1P_1............	5 229,3	19 117,8	19 125	55	1
			19 125	50	2
7^3S_1-6^3P_0............	4 172,6	23 959,3	23 965	11	1
7^3S_1-6^3P_1............	4 101,9	24 372,3	24 378	25	1
7_3S_1-6^3P_2............	3 927,8	25 452,6	25 455	35	1

TABLEAU II.

Nouvelles raies infrarouges de l'hélium.

Identification proposée.	Nombres d'onde (cm^{-1}).	Longueurs d'onde dans l'air calculées (Å).	Longueurs d'onde mesurées (Å).	Intensités observées.
4^3P-3^3S	7 980,34	12 527,4	12 526	2
4^3P-3^3D	5 115,52	19 543,0	19 542	3 (*)

(*) Observé par Humphreys.

dans le spectre. Le spectre du cadmium a d'abord été observé sans filtre avec des fentes fines (largeur instrumentale : 2 Å), puis avec filtre infrarouge et des fentes larges (largeur instrumentale : 6 Å). Nous avons mesuré les longueurs d'onde, d'abord par interpolation entre les longueurs d'onde des raies visibles apparaissant dans les ordres supérieurs pour le premier spectre, puis par interpolation entre les longueurs d'onde des raies infrarouges précédemment mesurées, pour le second. Les intensités indiquées sont les déviations du millivoltmètre M. E. C. I.; aucune correction n'ayant été faite, ces résultats sont donnés à titre purement indicatif.

Les tableaux I et II donnent, de la gauche vers la droite; les identifications proposées, les nombres d'onde calculés, les longueurs d'onde (dans l'air) calculées, les longueurs d'onde mesurées, les intensités observées, et l'ordre dans lequel l'observation a été faite. Le tableau III comprend la

TABLEAU III,

Liste des raies observées et non identifiées apparaissant dans le spectre de Cd I (intensités en regard).

Longueurs d'onde (Å).	Intensités (même échelle que tableau I).	Longueurs d'onde (Å).	Intensités (même échelle que tableau I).
17 635	42	30 083	2
23 735	4	30 115	3
25 220	6	30 175	3,5
25 655	5	35 610	3
29 290	3		

liste des raies du cadmium, qui n'ont pas pu être identifiées. Par ailleurs, la raie 15 258, indiquée par Paschen, n'a pas été observée ici; elle ne semble pas correspondre à une transition théorique de Cd I.

Le spectre du cadmium I a été observé dans le proche infrarouge par Osamu Masaki et Katuo Kobayakawa [1] ainsi que par Walters [2] et Paschen [3] et le spectre infrarouge de l'hélium par Humphreys [4].

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) O. MASAKI et K. KOBAYAKAWA, *J. Science of the Hiroshima Univ.*, 8, 1938, p. 289.

(2) WALTERS, *Sc. Pap. Bur. Stand.*, n° 411, 1921.

(3) PASCHEN, *Ann. Phys.*, 35, 1911, p. 860.

(4) C. HUMPHREYS et HENRY J. KOSTKOWSKI, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 49, 1952, p. 73; C. HUMPHREYS, *J. O. S. A.*, 46, 1956, p. 999.

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Polarisation du signal de sortie d'un laser hélium-néon.* Note (*) de MM. **Bernard Decomps**, **Michel Dumont** et **Georges Durand**, présentée par M. André Léauté.

Un laser à hélium-néon oscille sur plusieurs modes longitudinaux séparés de 82,5 MHz. Cette distance entre modes, qui s'approche de la largeur naturelle de la transition, impose des polarisations orthogonales aux modes successifs de la cavité. Dans le fonctionnement en impulsion, cet effet permet d'interpréter, en accord avec la théorie de Gould-Bennett, la fluctuation de l'intensité observée derrière un polariseur.

L'étude des effets non linéaires de l'absorption résonnante a conduit Tang et Statz (1) à prévoir que les polarisations de deux modes consécutifs d'un laser à gaz deviennent orthogonales quand leur séparation en fréquence s'approche de la largeur naturelle. La présence d'une légère asymétrie du milieu environnant définit alors les deux directions privilégiées.

Nous avons observé plusieurs manifestations de cet effet sur un laser à gaz hélium-néon, à miroirs plans internes : la séparation en fréquence entre deux modes longitudinaux consécutifs est de 82,5 MHz. La largeur naturelle est estimée par Bennett à 70 MHz environ (2). Le laser est excité par une décharge H. F. modulée en créneaux, de durée variable, ce qui permet d'étudier à la fois le régime d'amorçage et le régime permanent (3). Dans ce dernier cas, les battements entre deux modes consécutifs, détectés par une méthode due à Forrester (4), ne sont pratiquement observables que si l'on interpose, entre la sortie du laser et le photomultiplicateur, un polariseur placé à 45° des directions de polarisation définies par le laser. Comme l'élargissement Döppler de la raie est assez grand (1000 MHz) (2) et le seuil d'émission laser assez bas pour permettre à plusieurs modes d'osciller simultanément, on est conduit à supposer, pour interpréter simplement le phénomène, que chaque mode est polarisé linéairement et que deux modes consécutifs ont des polarisations perpendiculaires en régime permanent. Nous avons vérifié que cette orthogonalité ne dépend ni de la puissance de pompage, ni de l'orientation des miroirs. Ceci paraît conforme à la théorie précitée (1).

D'autre part, la théorie développée par Bennett et Gould [(2), (5), (6)] associe à chaque mode deux trous symétriques par rapport au centre du profil Döppler. Ces deux trous correspondent aux interactions des atomes de vitesses opposées avec les deux ondes progressives définissant le mode de la cavité. Ceci entraîne une forte compétition entre deux modes dont les trous coïncident, c'est-à-dire quand les modes sont symétriques par rapport au centre du profil Döppler. Si leurs polarisations sont orthogonales, cela doit se traduire par un effet sur la polarisation du signal de sortie.

Or, nous avons observé pour chacune des deux directions de polarisation définies plus haut une fluctuation de l'intensité du signal de sortie, d'une

impulsion à l'autre. L'existence de cette fluctuation est fonction de la distance des miroirs avec une périodicité de $\lambda/2$. Nous avons vu apparaître, disparaître et réapparaître cette fluctuation en augmentant la longueur de la cavité de $\lambda/2$, ce qui remplace un mode par son voisin et rétablit la distribution initiale des modes. Le cycle s'est répété trois fois dans la limite de la variation de distance permise par notre dispositif ([7]).

Si l'on fait correspondre au régime des fluctuations une distribution de modes symétrique par rapport au profil de la raie et dont les modes symétriques ont des polarisations orthogonales, l'absence de fluctuation correspond au cas où la distribution est encore symétrique, mais où les modes opposés sont de même polarisation. Dans ce dernier cas, une compétition entre ces modes n'entraîne plus d'effet décelable par notre méthode.

Dans le premier cas, après un régime d'amorçage où les deux polarisations sont émises simultanément, l'intensité de l'une diminue ou disparaît, pendant que celle de l'autre se maintient quelle que soit la durée de l'impulsion, qui a varié de 50 μs à quelques secondes. La fréquence de répétition semble statistiquement à peu près la même pour les deux directions de polarisation, tout au moins en l'absence d'un champ magnétique (autre que le champ terrestre).

Les deux directions privilégiées sont surtout déterminées par l'anisotropie des miroirs. En outre, un champ magnétique de quelque 1/10 000e de tesla fait tourner les plans de polarisation de manière appréciable et détruit l'égalité des fréquences d'apparition des deux polarisations privilégiées. L'étude plus précise de ce dernier phénomène est en cours.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) TANG et STATZ, *Phys. Rev.*, 128, n° 3, 1962, p. 1013-1021.

(2) BENNETT, *Supp. Applied Optics*, décembre 1962, p. 24-61.

(3) C. M. BRACHET, B. DECOMPS, G. DURAND et coll., *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 73.

(4) FORRESTER, GUDMUNDSEN et JOHNSON, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 1691-1700.

(5) BENNETT, *Phys. Rev.*, 126, n° 2, 1962, p. 580-593.

(6) GOULD, cité par BENNETT dans (2), p. 58.

(7) Pour faire varier la longueur de la cavité, on utilise, en effet, la rotation d'un miroir autour d'un axe relativement éloigné de son centre, et cette variation n'est utilisable que tant que la rotation qui l'accompagne ne diminue pas trop le facteur de qualité de la cavité.

(*Laboratoire de Physique, École Polytechnique.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude, par thermogravimétrie et spectrographie d'absorption infrarouge, de permanganates et manganates alcalins.* Note de Mlle **Claude Rocchiccioli**, présentée par M. Jean Lecomte.

La fréquence de la vibration de valence ν_3 du tétraèdre MnO_4 varie avec le degré d'oxydation du manganèse. Sa valeur est de 900 cm^{-1} pour Mn VII (permanganates), 830 cm^{-1} pour Mn VI (manganates) et 770 cm^{-1} pour Mn V (hypomanganates).

1. *Préparations.* — Nous avons étudié les permanganates alcalins $M\,MnO_4$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs). Le permanganate de potassium $K\,MnO_4$, commercial, sert à préparer les sels peu solubles d'argent, rubidium et césium, qu'on purifie par plusieurs recristallisations. Le sel de sodium est commercial. Celui de lithium, très soluble dans l'eau, s'obtient par double décomposition entre le permanganate d'argent et le chlorure de lithium.

Au degré d'oxydation VI du manganèse correspondent des sels appelés manganates, de formule $M_2\,MnO_4$ (M métal monovalent). Nous avons préparé le sel de potassium par la méthode de Klemm et Jensen ([1]), à partir de potasse concentrée et de permanganate de potassium. Les cristaux verts sont légèrement souillés de potasse. La solution verte n'est stable qu'en présence de potasse, et devient violette très rapidement par dilution. De la même façon, on peut obtenir le sel de sodium, à partir de soude et de permanganate de sodium. Nous avons obtenu les manganates de rubidium et de césium en chauffant les permanganates correspondants jusque vers 350°. Il est aussi possible de préparer un hypomanganate de sodium ([2]) (degré d'oxydation V) par réduction à froid à l'aide de sulfite de sodium d'un mélange permanganate-soude. Il se présente sous forme de cristaux bleu vert, très peu stables, contenant de la soude en excès.

2. *Thermolyse.* — Nous avons utilisé une thermobalance Chévenard à enregistrement graphique. Les prises d'essai varient entre 150 et 200 mg. La vitesse de chauffe est en général de 150°/h.

Le permanganate de lithium, cristallisé en longues aiguilles minces, d'un noir violet, perd ses trois molécules d'eau de cristallisation vers 80°, puis se décompose assez violemment avec perte d'oxygène. Le résidu ne comporte sans doute pas de manganate de lithium, car il ne se dissout pas en vert dans une solution basique. Le *permanganate de sodium* du commerce comporte un peu plus de deux molécules d'eau de cristallisation. En le chauffant à 150°/h, on constate une perte d'eau dès 50°. Un très court palier vers 180° correspond au sel anhydre, qui se décompose très vite et conduit vers 330° au mélange manganate de sodium-bioxyde de manganèse, suivant la réaction



$$2\,NaMnO_4 \rightarrow Na_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\nearrow.$$

Le résidu, repris par l'eau ou la soude, donne une solution verte, caractéristique de la présence de manganate. Il reste un composé insoluble, MnO_2. Par chauffage plus lent (50°/h) et mises en thermostat à 70° puis à 160°, on peut obtenir l'hydrate à 1,5 H_2O et le sel anhydre. Le *permanganate de potassium*, chauffé à 150°/h, se décompose assez violemment vers 210° avec projections, et conduit vers 280° à un mélange de manganate de potassium et de bioxyde de manganèse. Une partie du résidu se dissout en vert dans la potasse, et il reste un insoluble, MnO_2. On peut éviter les projections en broyant les cristaux très finement, en opérant sur peu de substance (150 mg au maximum) et en chauffant plus lentement. Les *permanganates de rubidium et de césium*, cristallisés en fines aiguilles noires, présentent des courbes de thermolyse très semblables : stabilité jusqu'à 250°, puis perte d'oxygène. Le palier, obtenu vers 310°, correspond au mélange manganate-MnO_2. Le *permanganate d'argent*, cristallisé en longues et larges aiguilles noires, est stable jusque vers 130°. Puis il perd du poids d'une manière continue. Vers 700°, on obtient un palier qui correspond à $AgMnO_2$. Le *manganate de potassium* ne se décompose que vers 600°. Il perd alors de l'oxygène et conduit à un palier vers 900°. Le manganate et l'hypomanganate de sodium, trop déliquescents, n'ont pas fourni de courbe interprétable.

3. *Spectrographie d'absorption infrarouge.* — Nous avons enregistré les spectres des permanganates et manganates alcalins entre 350 et 2 000 cm^{-1}, à l'aide de spectromètres Perkin-Elmer 12 C et 21, munis de prismes en CsBr et NaCl. Nous opérons sur poudre sèche entre 650 et 2 000 cm^{-1}, et sur poudre mêlée à de la vaseline entre 350 et 650 cm^{-1}. Nous avons utilisé une boîte à gants pour confectionner les cuves des corps sensibles à l'humidité (manganates et hypomanganate).

On observe, chez tous les permanganates, une forte bande d'absorption vers 900 cm^{-1}, parfois détriplée, qui correspond à la vibration de valence ν_3, triple dégénérée, du tétraèdre MnO_4. La faible bande vers 1020 cm^{-1} représente ν_1, vibration de valence symétrique, théoriquement interdite en absorption. La bande ν_4 de déformation triple dégénérée apparaît, dédoublée, entre 380 et 400 cm^{-1} pour les trois permanganates de potassium, rubidium et césium. Nous n'avons jamais observé ν_2 (théoriquement interdite en absorption). Les résultats (en cm^{-1}) sont résumés dans le tableau suivant :

	ν_2.	ν_4.	ν_1.	ν_3.	Bande de l'eau.
$LiMnO_4, 3H_2O$	–	–	–	885-905 (TF)	1615
$NaMnO_4, 2H_2O$	–	–	–	900 (TF)	1617
$NaMnO_4, 1,5H_2O$	–	–	1020 (f)	887-906-924 (TF)	1616
$NaMnO_4$	–	–	1015 (f)	887-900-924 (TF)	–
$KMnO_4$	–	384-401 (F)	1020 (f)	904 (TF)	–
$RbMnO_4$	–	381-387-400 (F)	1018 (f)	902 (TF)	–
$CsMnO_4$	–	383-387-399 (F)	1018 (f)	900 (TF)	–

Pour les manganates M_2MnO_4, on observe un déplacement de ν_3 vers les plus faibles nombres d'ondes. ν_4 n'apparaît pas : la bande qui lui correspond est certainement au-dessous de 380 cm^{-1} (valeur de ν_4 pour les permanganates), et il faudrait pour l'observer un appareil plus sensible que celui dont nous disposons. Les résultats (en cm^{-1}) sont consignés dans le tableau suivant :

	ν_3.
Li_2MnO_4 non obtenu	-
Na_2MnO_4	850 (F)
K_2MnO_4	837 (F)
Rb_2MnO_4	832 (F)
Cs_2MnO_4	829 (F)

Nous voyons que plus le numéro atomique du métal alcalin augmente, plus la fréquence de la vibration ν_3 diminue. Les valeurs relatives aux sels de potassium, rubidium et césium sont cependant très voisines. Le sel de sodium peut être mis à part.

Au cours de l'enregistrement du spectre du manganate de potassium on peut observer l'apparition progressive de la bande forte ν_3 du permanganate, si la cuve est confectionnée au contact de l'air. Quand on opère dans une boîte à gants, la dismutation n'a pas lieu.

La bande ν_3 de l'hypomanganate de sodium Na_3MnO_4 est encore plus déplacée vers les faibles nombres d'ondes : nous l'observons vers 770 cm^{-1}.

Ainsi les fréquences relatives au tétraèdre MnO_4 sont différentes suivant le degré d'oxydation du manganèse. Pour le manganèse VII, ν_3 apparaît à 900 cm^{-1}, pour Mn VI à 830 cm^{-1} environ et pour Mn V à 770 cm^{-1}. On peut remarquer la grande analogie spectrographique des sels de potassium, rubidium et césium. Ceux de sodium sont déjà un peu différents; celui de lithium peut se placer nettement à part dans la série des permanganates et manganates alcalins.

(1) K. A. JENSEN et W. KLEMM, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 237, 1938, p. 47.
(2) H. LUX, *Z. Naturforschung*, 1, 1946, p. 281; *Angew. Chem.*, 61, 1949, p. 444.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'absorption ultraviolette de quelques composés aromatiques condensés alkylés.* Note (*) de M. **Jean Court**, Mme **Jeanne-Marie Bonnier** et M. **Philippe Traynard**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs étudient dans le cas de quelques hydrocarbures aromatiques condensés le déplacement bathochrome des bandes d'absorption dans l'ultraviolet dû à la substitution d'un hydrogène par un groupe éthyle et le comparent à celui observé quand le substituant est un groupe méthyle.

Après avoir effectué une étude systématique sur les variations du déplacement bathochrome en fonction de la position du substituant [1], nous avons étudié l'influence de la nature de ce substituant.

De ce fait, nous avons effectué les spectres ultraviolets de l'éthylbenzène, des 1 et 2-éthylnaphtalène, et des 2, 3 et 9-éthylphénanthrène.

Nous avons préparé les 2 et 3-éthylphénanthrène par la méthode de Mossetig et Van de Kamp [2], et le 9-éthylphénanthrène par la méthode de Bathman et Boatner [3]. Nous avons apporté quelques modifications dans ces synthèses dans le but d'améliorer les rendements et la pureté des hydrocarbures obtenus. Les produits préparés ont été purifiés, soit par distillation fractionnée pour les liquides, soit par recristallisation pour les produits solides. Les constantes des différents composés sont réunies dans le tableau suivant :

Hydrocarbures.	Point d'ébullition (°C/mn).	Indice de réfraction n_D^{20}.	Point de fusion (°C).
Éthylbenzène	–	1,4959	–
Naphtalène	–	–	80
1-éthylnaphtalène	79/1	1,6012	–
2-éthylnaphtalène	77/1	1,5998	–
Phénanthrène	–	–	99
2-éthylphénanthrène	–	–	67-68
3-éthylphénanthrène	143/0,6	1,6679	–
9-éthylphénanthrène	–	–	62-63

Les spectres ultraviolets ont été tracés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau enregistreur Beckman DK_1. Le solvant utilisé était le cyclohexane. Les résultats expérimentaux sont les suivants :

Hydrocarbures.	Bandes *p* (mμ).	Log ε.	Bandes β (mμ).	Log ε.	Bandes α (mμ).	Log ε.
Benzène	–	–	–	–	234,5	1,32
Éthylbenzène	–	–	–	–	243,5	1,84
Naphtalène	286,5	3,62	221,5	5,09	311,2	2,46
1-éthylnaphtalène	292,5	3,48	224,7	4,99	317,2	2,36
2-éthylnaphtalène	286,8	3,51	225,9	5,05	318,3	2,66
Phénanthrène	293,2	4,18	251,8	4,85	345,9	2,41
2-éthylphénanthrène	294,5	4,1	254,1	4,79	347,5	2,38
3-éthylphénanthrène	296,9	4,26	253,7	4,81	348,5	2,70
9-éthylphénanthrène	296,4	4,06	251,6	4,86	348,4	2,52

On peut établir le tableau comparatif suivant :

Hydrocarbures.	Bandes p (mμ).	Δλ (mμ).	Bandes β (mμ).	Δλ (mμ).	Bandes α (mμ).	Δλ (mμ).	Indice de valence libre.
1-éthylnaphtalène......	292,5	6	224,7	3,2	317,2	6	0,452
1-méthylnaphtalène....	293,5	7	224,9	3,4	314,1	2,9	0,452
2-éthylnaphtalène......	286,8	0,3	225,9	4,4	318,3	7,1	0,404
2-méthylnaphtalène....	286,9	0,4	225	3,5	318,8	7,6	0,404
2-éthylphénanthrène...	294,5	1,3	254,1	2,3	347,5	1,4	0,404
2-méthylphénanthrène..	294,6	1,4	253,6	1,8	346,9	1,0	0,404
3-éthylphénanthrène...	296,9	3,7	253,7	1,9	348,5	2,6	0,407
9-éthylphénanthrène...	296,4	3,2	251,6	—0,2	348,4	2,5	0,451
9-méthylphénanthrène..	296,9	3,7	253,8	2	348,8	2,9	0,451

Résultats. — Les éthylpolybenzéniques étudiés ont des spectres qui suivent la classification empirique et simple de Clar :

— les bandes β intenses ont un log ε voisin de 5;

— les bandes α ont un log ε compris entre 2,30 et 3;

— les bandes p ont un log ε voisin de 4.

L'introduction d'un groupe éthyle dans un hydrocarbure aromatique provoque un déplacement bathochrome des différentes bandes α, β et p sans modifier l'allure générale du spectre.

Ce déplacement est d'autant plus important que le substituant éthyle est situé sur un carbone de valence libre plus grande; ceci est une vérification de la règle du maximum de conjugaison. Un déplacement de l'ordre de 6 mμ correspond à une valence libre de 0,4 pour le carbone substitué, alors qu'un déplacement de l'ordre de 1 mμ correspond à un carbone de valence libre égale à 0,404.

Toutefois, dans le cas du 9-éthylphénanthrène, l'effet bathochrome n'est pas celui que nous attendions. Pour la bande p, le déplacement est faible de 3,2 mμ et pour la bande β l'effet est légèrement hypsochrome (— 0,2 mμ). Il semble qu'il y ait là un empêchement stérique dû à la longueur du substituant. La bande p, correspondant à la première transition est la plus sensible aux variations de structure.

Si l'on compare les spectres des éthyl- et des méthylpolybenzéniques, en règle générale, l'effet bathochrome est moins important pour la première classe de composés, quelle que soit la bande considérée, c'est-à-dire que l'effet bathochrome est d'autant plus fort que la chaîne est plus courte. On vérifie de cette façon que l'effet d'hyperconjugaison du groupe éthyle est moins important que celui du groupe méthyle.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) M. Gelus, J.-M. Bonnier et Ph. Traynard, *Comptes rendus*, 225, 1962, p. 2576.

(2) Mossetig et Van der Kamp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 3342.

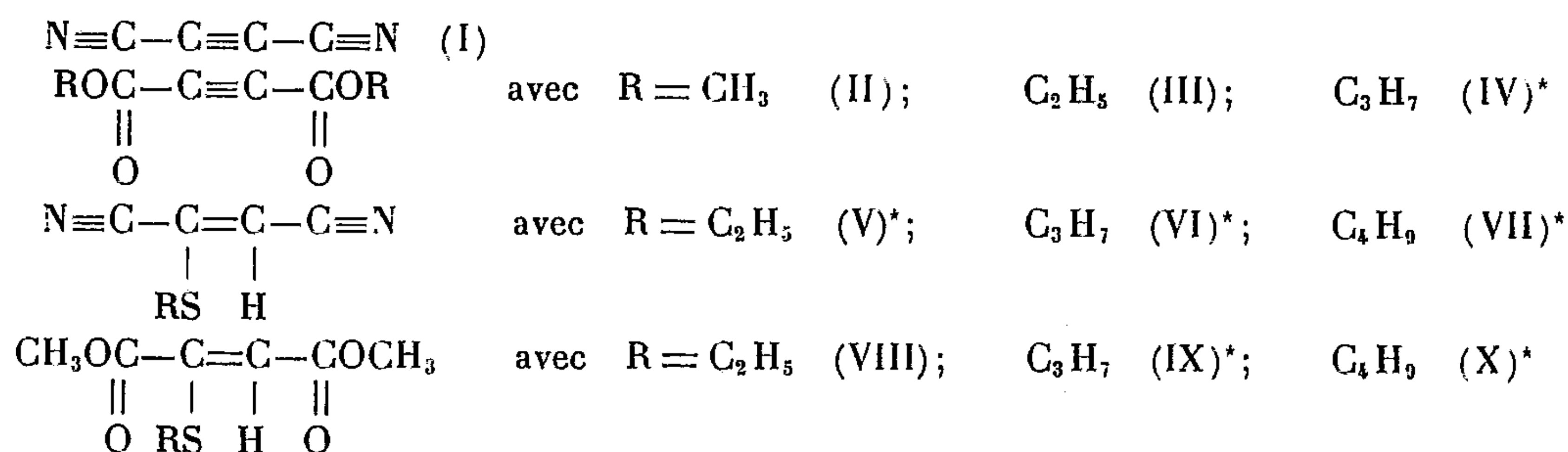
(3) Beckman et Boatner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 2097.

(*Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Grenoble.*)

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Préparation et étude en effet Faraday de quelques esters et du dinitrile de l'acide acétylène-dicarboxylique ainsi que de leurs composés d'addition avec les thiols.* Note (*) de MM. **André Turpin** et **Daniel Voigt**, présentée par M. Paul Pascal.

Quelques esters et le dinitrile de l'acide acétylène-dicarboxylique ont été préparés, ainsi que leurs composés d'addition avec les thiols. On a mis en évidence une importante différence entre rotations magnétiques mesurées et calculées qui traduit l'existence de la conjugaison dans ces molécules.

Les dix composés suivants ont été préparés, dont certains, marqués d'un astérisque, n'avaient pas encore été décrits :



En partant de l'acide acétylène-dicarboxylique HOOC—C≡C—COOH et des alcools convenables en présence d'acide sulfurique, on obtient à 20° les composés (II), (III) et (IV); les rendements ont pu être portés à 90, 70 et 55 % respectivement, en réalisant l'extraction continue du diester par agitation avec du toluène.

Du diester (II) on passe à la diamide correspondante dont la déshydratation conduit au dinitrile (I) (1).

Pour préparer les composés d'addition (V), (VI), (VII), on fait réagir le thiol à la température ambiante sur (I), cependant que les composés (VIII), (IX), (X) se forment seulement en lumière ultraviolette et en présence d'un peu de peroxyde de benzoyle (2).

Les produits obtenus ont été identifiés par leurs constantes physiques si celles-ci étaient déjà connues ou, dans le cas contraire, par leur analyse (tableau I).

TABLEAU I.

	C%		H%		N%		S%	
	trouvé.	calc.	trouvé.	calc.	trouvé.	calc.	trouvé.	calc.
(IV)......	60,3	60,6	7,15	7,12	–	–	–	–
(V)......	51,8	52,1	4,29	4,37	19,9	20,3	22,6	23,2
(VI)......	55,2	55,6	5,41	5,33	18,1	18,5	20,7	21,2
(VII).....	58,5	58,5	6,31	6,14	16,8	17,1	18,2	19,5
(IX)......	49,7	49,5	6,61	6,77	–	–	14,6	14,7
(X)......	51,6	51,7	6,84	6,94	–	–	13,6	13,8

En outre, on a identifié les produits (I), (II), (III), (IV) par leurs spectres infrarouges [([3]), ([4])]. Pour les composés (VIII), (IX) et (X), on a retrouvé la bande d'absorption à 1 590 cm^{-1} décrite par Blomquist et Wolinsky ([2]) pour (VIII). Pour les composés (V), (VI), (VII) on a observé une forte bande à 1 550 cm^{-1}.

Sur les produits ainsi préparés, on a effectué les mesures d'effet Faraday dont les principaux résultats figurent dans le tableau II.

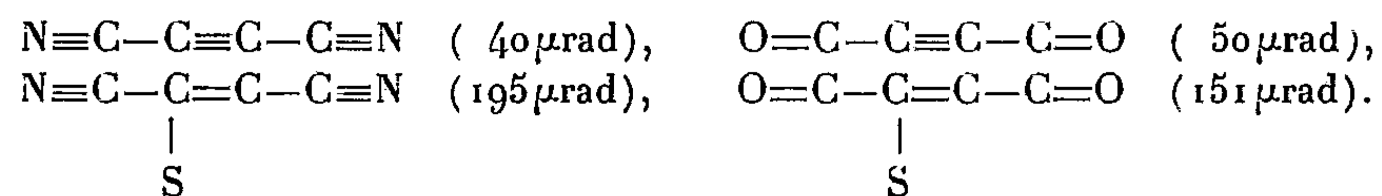
TABLEAU II.

Composé.	É (°/mm).	t(°C).	d_4^t.	A (µrad).	B (µrad).	E (µrad).
(I).............	$76/_{760}$	22	0,9824	380	340	40
(II)............	$95/_{15}$	20	1,1532	546	497	49
(III)...........	$108/_{13}$	20	1,0647	694	643	51
(IV)...........	$102/_{4}$	20	1,0278	838	789	49
					Moyenne....	50
(V)............	$120/_{20}$	20	1,0940	915	737	178
(VI)...........	$70/_{0,4}$	19	1,0631	1 000	810	190
(VII)..........	$80/_{0,4}$	19	1,0296	1 099	883	216
					Moyenne....	195
(VIII)..........	$90/_{0,5}$	25	1,1705	1 045	893	152
(IX)...........	$100/_{0,4}$	20	1,1406	1 115	966	149
(X)............	$107/_{0,4}$	20	1,1124	1 190	1 039	151
					Moyenne....	151

Les constantes magnétooptiques exprimées en millionièmes de radian (µrad) ont été déterminées pour la radiation $\lambda = 0{,}578\,\mu$ avec l'appareillage du laboratoire qui a déjà été décrit ([5]). Les mesures de densité et de rotation ont été faites à la même température t°C; on a pris pour terme de référence la constante de Verdet de l'eau $\rho = 4{,}482$ µrad pour $\lambda = 0{,}546\,\mu$ à 20°C. A côté des rotations moléculaires mesurées (A) on a fait figurer les rotations calculées (B) en utilisant la systématique de rotations de liaisons de Gallais, Voigt et Labarre ([6]) [on a admis que le module établi pour les liaisons (S.C) des composés aliphatiques saturés pouvait, faute de mieux, être utilisé ici]. Dans le calcul de (B) il n'est pas tenu compte de « l'effet de conjugaison ». L'importance de cet effet est mise en évidence dans la dernière colonne du tableau II où sont rapportées les différences E entre les rotations mesurées et calculées.

Comme on le voit, l'effet de conjugaison produit toujours une exaltation de rotation importante, qui demeure sensiblement constante à l'intérieur de chaque famille de composés. Par contre, comme dans le cas d'autres composés aliphatiques déjà étudiés [([7]), ([8])], on peut constater que la valeur de E varie notablement d'un système conjugué à un autre. L'examen

du tableau II permet de se rendre compte des modifications apportées à cet égard par la présence du soufre :



(*) Séance du 11 février 1963.

(1) CH. MOUREU et J. BONGRAND, *Ann. Chim. Phys.*, 14, 1920, p. 9.
(2) A. T. BLOMQUIST et J. WOLINSKY, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 551.
(3) F. A. MILLER, R. B. HANNAN, L. R. COUSINS, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 2127.
(4) J. L. H. ALLAN, G. D. MEAKINS et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1874.
(5) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1292.
(6) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 70; F. GALLAIS, D. VOIGT et J.-F. LABARRE, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 2157.
(7) J.-F. LABARRE et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1935.
(8) J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2579.

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale*, 38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.*)

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Pouvoir rotatoire magnétique et structure électronique de quelques cétones α-acétyléniques aliphatiques.* Note (*) de Mme **Paule Castan** et M. **Jean-François Labarre**, présentée par M. Paul Pascal.

L'un d'entre nous, en collaboration avec F. Gallais, a pu montrer récemment :

1° que la présence d'un système conjugué dans une molécule hydrocarbonée de la série aliphatique se traduit par une exaltation importante E du pouvoir rotatoire magnétique de ce composé ([1]);

2° qu'il existe une relation linéaire entre cette quantité E et la somme $\sum I_r$ des indices de valence libre des atomes du système conjugué associé, ou, plus exactement, qu'il existe deux relations de ce type s'appliquant :

— l'une (I) au cas où le système conjugué ne renferme que des atomes C_{sp^2} ou que des atomes C_{sp};

— l'autre (II) au cas où le système conjugué renferme à la fois ces deux types d'atomes ([2]).

Cela étant, il était indiqué de rechercher si ces relations pouvaient être utilisées dans le cas de motifs conjugués comportant des atomes autres que le carbone. A cet égard, un premier résultat a été obtenu quant aux aldéhydes α-éthyléniques qui relèvent de la relation (I) ([3]). Dans un second stade, nous nous proposons de rapporter ici les résultats de l'étude de quelques cétones α-acétyléniques aliphatiques.

Tableau I.

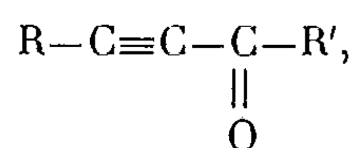
N°	Composé.	É (°C/mm).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	(A).	(B).	E (μ rad).
1...	$C_4H_9-C\equiv C-C(=O)-C_2H_5$	78/4	0,8648	1,4470	735	726	+ 9
2...	$C_4H_9-C\equiv C-C(=O)-C_3H_7$ (*)	100/5	0,8640	1,4509	817	799	+18
3...	$C_4H_9-C\equiv C-C(=O)-C_5H_{11}$ (*)	102/3	0,8602	1,4515	964	945	+19
4...	$C_4H_9-C\equiv C-C(=O)-C_7H_{15}$ (*)	126/4,5	0,8563	1,4546	1100	1091	+ 9
5...	$C_4H_9-C\equiv C-C(=O)-C_8H_{17}$ (*)	144/3	0,8554	1,4559	1171	1164	+ 7
						Moyenne.........	∼+12

Les cinq cétones étudiées figurent dans le tableau I. Quatre d'entre elles (dont la formule est marquée d'un astérisque) ne semblent pas avoir été antérieurement décrites. Elles ont été préparées par la méthode de Bowden et coll. (4) : oxydation des alcools α-acétyléniques correspondants par l'anhydride chromique en milieu sulfurique. Nous avons pu enregistrer, grâce à l'obligeance de Mme Mathis-Noël, le spectre infrarouge de nos composés à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer nº 112 à prisme de LiF entre 1 900 et 3 800 cm^{-1} et à l'aide d'un spectrographe nº 21 à prisme de NaCl dans l'intervalle 600-1 900 cm^{-1}. Aucun de nos spectres n'a présenté de bande forte et large (ν_{OH}) dans la région de 3 300-3 400 cm^{-1} : nos cétones sont donc exemptes des alcools à partir desquels elles ont été préparées. Cette étude nous a par ailleurs permis de préciser la fréquence et l'intensité des bandes de vibration fondamentales caractéristiques des liaisons (C≡C) et (C=O) lorsque celles-ci sont conjuguées entre elles. Ces résultats feront l'objet d'une publication ultérieure.

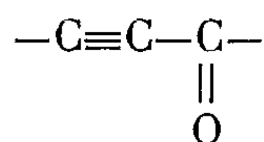
Le tableau I rassemble les constantes physiques des échantillons préparés; celles-ci sont en bon accord avec celles indiquées par Bowden pour le composé nº 1.

Figurent également dans ce tableau les valeurs (A) des rotations magnétiques moléculaires que nous avons mesurées, les valeurs théoriques (B) de la même grandeur — évaluées à l'aide de la systématique de rotations magnétiques de liaisons de Gallais et coll. (5) — et enfin la différence E = (A) — (B) qui représente l'exaltation de rotation due à la présence du système conjugué (C≡C—C=O) dans les molécules étudiées.

Pour tenter d'interpréter cette « exaltation de conjugaison », il nous fallait connaître la structure électronique de nos composés. Nous avons donc calculé ces structures par la méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques sans recouvrement, avec des approximations identiques à celles que nous avons utilisées dans le cas, par exemple, des dérivés méthylés du butadiène-1.3 (6) : c'est ainsi que, tous les composés que nous avons étudiés appartenant à une même famille du type



nous avons admis que les perturbations que R et R' (radicaux saturés) apportent à la somme des indices de valence libre du motif conjugué

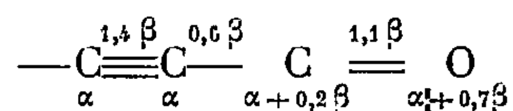


peuvent être négligées.

D'autre part, en l'absence de toute donnée relative à la configuration géométrique de tels composés, nous avons conçu un modèle simplifié généralisant les structures du vinylacétylène (7) et du propène-2 al (8) ;

nous avons donc utilisé comme intégrales coulombiennes pour les atomes de carbone autres que celui de la fonction carbonylée, la même valeur α. Pour les atomes de carbone et d'oxygène du groupement C=O, nous avons adopté respectivement $\alpha + 0{,}2\,\beta$ et $\alpha + 0{,}7\,\beta$ [8]. Nous avons enfin choisi pour intégrales d'échange entre deux atomes de carbone : $1{,}4\,\beta$ pour la liaison « triple » et $0{,}6\,\beta$ pour la liaison « simple », tandis que $\beta_{C=O}$ a été pris égal à $1{,}1\,\beta$ [8].

En résumé, les paramètres que nous avons adoptés sont les suivants :



Le tableau II résume les résultats obtenus pour les charges (q_r), les indices de liaison mobile (l_{rs}) et les indices de valence libre (I_r).

TABLEAU II.

C≡C—C=O (1, 2, 3, 4)	q_1.	q_2.	q_3.	q_4.	l_{12}.	l_{23}.	l_{34}
	0,963	1,003	0,791	1,242	1,968	0,247	0,942
	I_1.	I_2.	I_3.	I_4.			
	0,764	0,517	0,543	0,058	$\sum I_r = 1{,}882$		

Précisons que I_1 et I_2 ont été évalués à l'aide de la valeur $N_{max} = 2{,}732$ proposée antérieurement pour un atome C_{sp} [2].

Effet Faraday et structure électronique. — Si l'on place sur le graphique $\left(E, \sum I_r\right)$ le point correspondant à nos composés et dont les coordonnées sont, d'après tout ce qui précède, $E = +12\,\mu$.rad et $\sum I_r = 1{,}882$, on constate qu'il est peu éloigné de la droite traduisant la relation (II) évoquée au début de cet article et qui convient aux systèmes renfermant à la fois des atomes C_{sp^2} et C_{sp}. *En conclusion*, il semble bien que le motif conjugué des cétones α-acétyléniques, de même que celui des aldéhydes α-éthyléniques, se comporte comme les motifs dans lesquels la conjugaison n'intervient qu'entre doubles et triples liaisons carbone-carbone.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) J. F. LABARRE et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1935.
(2) F. GALLAIS et J. F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 299.
(3) J. F. LABARRE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2579.
(4) K. BOWDEN, I. M. HEILBRON, E. R. H. JONES et B. C. L. WEEDON, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 39.
(5) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 70; F. GALLAIS, D. VOIGT et J. F. LABARRE, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 2157.
(6) A. JULG et J. F. LABARRE, *Comptes rendus*, 252, 1962, p. 4001.
(7) J. SERRE, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 284.
(8) M. BONNET et M. COCORDANO, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 1705.

(*Laboratoires de Chimie générale et minérale, 38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *La conductibilité électrique d'un mélange fritté* ZrO_2 87 %-La_2O_3 13 % *entre* 1 200 *et* 1 650 °C. Note (*) de Mme **Anne-Marie Anthony** et M. **Jean Renon**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La conductibilité de la zircone additionnée d'oxydes de terres rare présente pour le système ZrO_2-La_2O_3 un maximum vers 13 mol % de La_2O_3 (1). Nous avons préparé un barreau ZrO_2 87 %-La_2O_3 13 mol %, par coprécipitation à l'ammoniaque d'une solution acide d'oxychlorure de zirconium et de chlorure de lanthane, puis pressage à 3 t/cm² et frittage pendant 5 h à 1 800°C. L'analyse aux rayons X n'a pas mis en évidence la présence de la forme cubique caractéristique de la zircone stabilisée, et les études dilatométriques ont montré la transformation vers 1 100°C de la zircone monoclinique en zircone quadratique. Dans le même temps, la thèse de M. Perez y Jorba (2) a apporté des précisions sur les structures cristallographiques dans le système ZrO_2-La_2O_3. Le barreau préparé est un système à deux phases; la zircone et un composé défini stœchiométrique La_2O_3, 2 ZrO_2 ou $La_2^{3+}Zr_2^{4+}O_7^{2-}$ appartenant à la structure ordonnée du pyrochlore. A partir de 1 450°C, la zircone se dissout dans la phase pyrochlore et celle-ci cesse d'être stœchiométrique : les ions Zr^{4+} prennent la place de sites occupés par des ions La^{3+} et l'échantillon devient un mélange de ZrO_2 et de $La_{2-x}^{3+}Zr_{2+x}^{4+}O_{7+(x/2)}$.

A 2 000°C le caractère non stœchiométrique s'étend jusqu'à 25 % mol de La_2O_3.

Le barreau est installé dans un four à tube de carbone et les mesures de conductibilité électrique consistent à relever séparément la différence de potentiel entre deux points de l'échantillon et l'intensité du courant qui le traverse. Les détails opératoires ont déjà été décrits (3).

On sait que, la conductibilité électrique σ obéit à la loi :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),$$

E, énergie d'activation; k, constante de Boltzmann; T, température absolue.

Le log σ en fonction de 1/T°K fait apparaître trois segments de droites correspondant aux intervalles de températures : 1 200-1 400°C, 1 400-1 525°C T > 1 525°C. Comme les études au dilatomètre n'indiquent aucune discontinuité dans le domaine de température 1 200-1 650°C, les brusques variations de pentes observées dans les mesures de conductibilité sont donc dues à des changements dans le mode de conduction. La valeur très reproductible de ces pentes a été obtenue à partir de 23 expériences menées dans des conditions variables (influence de l'intensité de courant, de la

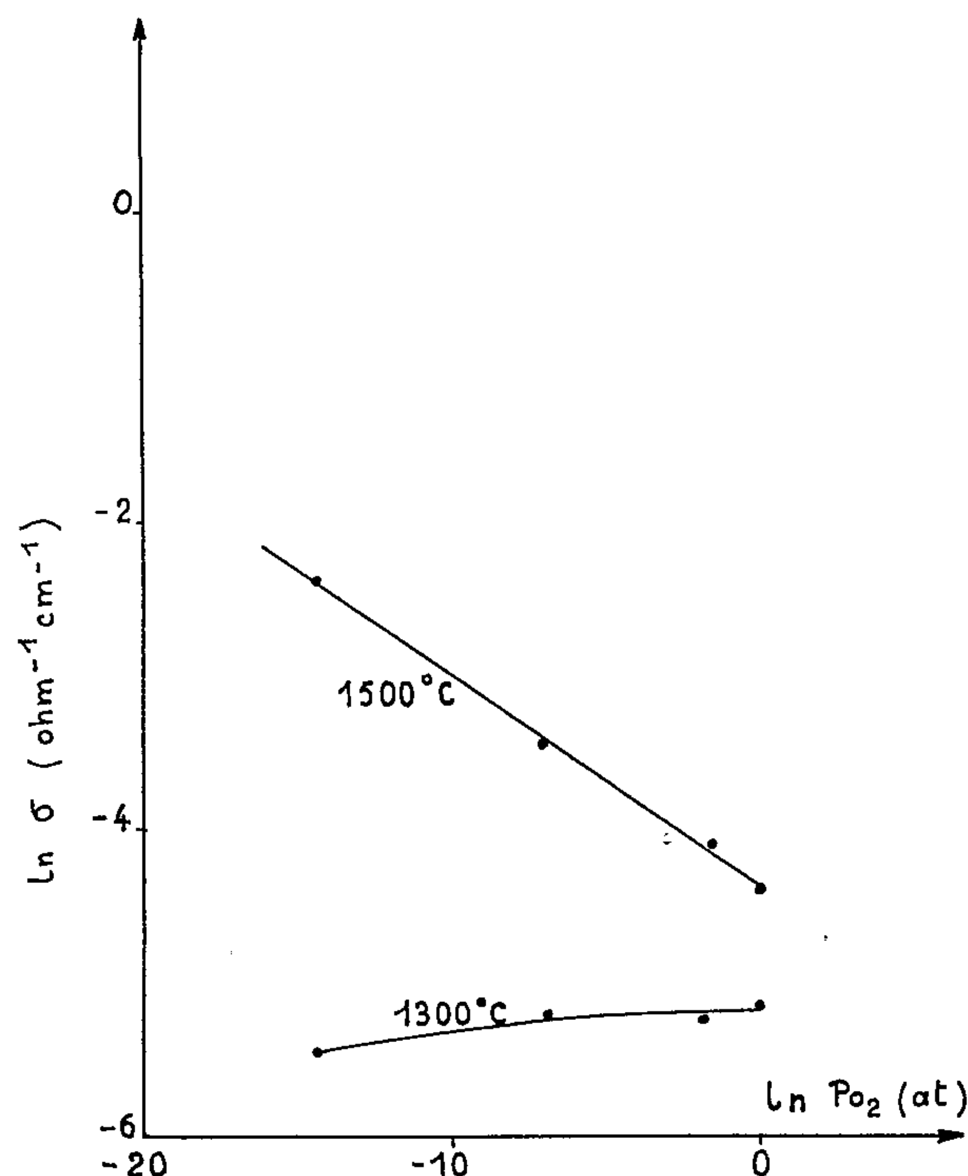
forme des échantillons, des appareils de mesures, de la vitesse de chauffe et de refroidissement). L'échantillon obéit à la loi d'Ohm, avec une erreur inférieure à 1,5 % pour des intensités comprises entre 10^{-4} et 10^{-2} A.

Pour rechercher dans quelles mesures le barreau est un conducteur ionique, nous l'avons scindé en deux parties et nous avons essayé de l'électrolyser à 1 300 et 1 500°C : après un passage de 40 mA pendant 4 h, on n'a décelé aucune perte de poids tant du côté de la cathode que du côté de l'anode. Nous avons un conducteur essentiellement électronique.

Pour définir le type de conduction correspondant aux trois segments, nous avons fait des mesures sous diverses pressions d'oxygène p_{O_2} (*figure*).

Entre 1 200 et 1 400°C la conductibilité est

$$\sigma = 1,1 \exp\left(-\frac{0,69}{kT}\right). \tag{1}$$



Influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductibilité électrique d'un barreau fritté ZrO_2 87 %-La_2O_3 13 %.

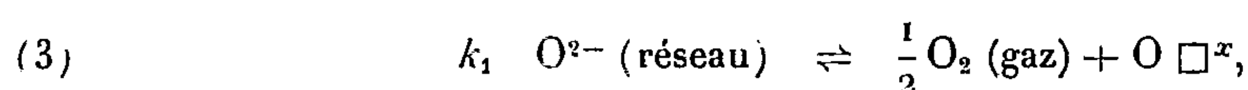
La zircone et l'oxyde de lanthane séparément ont une conductibilité qui augmente avec p_{O_2} et ils se comportent comme des semi-conducteurs p. Leur conductibilité propre n'intervient donc pas dans ce domaine. Comme, d'une part, les ions oxygène sont les plus gros (r = 1,40 Å), ils ont donc plus de difficultés à se mouvoir en position interstitielle, et, d'autre part, comme la conductibilité varie très peu avec la pression d'oxygène, la conduction est due surtout aux cations. Nous sommes en présence d'une semi-conduction électronique par apparition de défauts de type Schottky et

Frenkel, dans la structure du pyrochlore. L'énergie d'activation de 0,69 eV est faible et correspond à l'énergie nécessaire pour la création des défauts de cations et pour leur migration.

Au-dessus de 1 400°C, la conductibilité est

$$\sigma = 7.10^2 \exp\left(-\frac{1,50}{kT}\right), \qquad (2)$$

nous sommes dans le domaine du pyrochlore non stœchiométrique et la conductibilité varie comme l'inverse de la sixième puissance de p_{O_2}. Il existe un équilibre entre les ions oxygène et l'oxygène gazeux.



$$(3) \qquad k_1 \quad O^{2-}\,(\text{réseau}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} O_2\,(\text{gaz}) + O\,\square^{x},$$



$$(4) \qquad k_2 \quad O\,\square^{x} \rightleftharpoons O\,\square^{\cdot} + e,$$



$$(5) \qquad k_3 \quad O\,\square^{\cdot} \rightleftharpoons O\,\square^{\cdot\cdot} + e$$

en employant les notations de Schottky :

$O\,\square^{x}$, vacance d'anions avec deux électrons piégés;

$O\,\square^{\cdot}$, vacance d'anion avec un électron piégé;

$O\,\square$, vacance d'anions;

e, un électron;

k_1, k_2, k_3, les constantes d'action de masse.

La conductibilité est proportionnelle à la concentration des électrons $[e]$

$$[e] = 2[O\,\square^{\cdot\cdot}] + [O\,\square^{\cdot}], \qquad (6)$$

$$[e]^3 = k_1 k_2 p_{O_2}^{-\frac{1}{2}}(2k_3 + [e]). \qquad (7)$$

Pour être en accord avec l'expérience, il faut supposer que

$$2k_3 \gg [e] \qquad (8)$$

c'est-à-dire que la concentration des vacances d'anions est supérieure à celle des vacances piégeant un électron

$$[e] = (2k_1k_2k_3)^{\frac{1}{3}} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}}. \qquad (9)$$

L'énergie d'activation mesurée est la somme des énergies d'activations E_1, E_2, E_3 pour les trois équilibres (3), (4) et (5). D'après (8), E_2 est très voisin de E_3 et est très faible. Donc on a

$$\frac{E_1}{3} \simeq 1,50 \text{ eV},$$

E_1 est le travail d'extraction d'un ion oygène. Les électrons libérés peuvent se fixer sur le zirconium qui devient trivalent, hypothèse que confirme certains faits tels que la coloration de la zircone à chaud. Le zirconium joue le rôle d'une impureté dans le réseau. Dans ce domaine de température, nous sommes en présence d'un semi-conducteur du type n.

Au-dessus de 1 525°C, la conductibilité est

$$\sigma = 4.10^4 \exp\left(-\frac{2,38}{kT}\right).$$

Si l'énergie d'activation mesurée correspondait à la semi-conduction intrinsèque, elle donnerait une largeur de bande de 4,76 eV, valeur encore faible comparée aux valeurs données : 9,5 pour KCl et 7 pour MgO. Des expériences en cours permettent de penser que l'émission thermoionique joue un rôle dans la conduction.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) F. TROMBE et M. FOËX, *Journal de recherches C. N. R. S.*, n° 16, 1951, p. 1.
(2) M. PEREZ Y JORBA, *Thèse*, Paris, 1962.
(3) A.-M. ANTHONY, *Ind. Céramiques*, 532, 1961, p. 1.
(4) J. RUDOLPH, *Z. Naturf.*, 14 *a*, 1959, p. 727.

(Laboratoire des échanges thermiques du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Effet des neutrons rapides sur la conductivité thermique du germanium.* Note (*) de MM. **Nguyen Van Dong**, **Pham Ngu Tung** et **Michel Vandevyver**, présentée par M. Francis Perrin.

Des cristaux de germanium ont été bombardés par des neutrons de fission. Nous avons mesuré la résistivité thermique due au bombardement entre 80 et 300°K. Les résultats obtenus montrent qu'aux basses températures, les phonons sont dispersés principalement par les défauts de grosses dimensions, et qu'aux hautes températures, les défauts relativement isolés imposent leur mode de dispersion.

Introduction. — La conductivité thermique de réseau est susceptible de fournir des renseignements intéressants sur la nature des défauts de structure créés dans un solide par des particules nucléaires de grande énergie. Cela tient essentiellement au fait que le mécanisme de dispersion des phonons par ces défauts est entièrement différent selon qu'il s'agit des défauts isolés ou des défauts groupés.

La première étude expérimentale de l'action des neutrons rapides sur la conductivité thermique a été effectuée par Berman [1] en irradiant le quartz cristallin. Berman a observé qu'aux basses températures la dispersion des phonons est contrôlée par les défauts de grosses dimensions (amas d'interstitiels et de lacunes).

Dans le travail qui va être présenté ici, nous avons bombardé des cristaux de germanium et mesuré la conductivité thermique entre la température ambiante et celle de l'azote liquide.

Résultats expérimentaux et interprétation. — La conductivité thermique χ des échantillons a été d'abord mesurée avant irradiation en fonction de la température absolue T (*fig.* 1, courbe I). Nous avons observé que χ varie comme $T^{-1,2}$, résultat en accord excellent avec celui publié par d'autres auteurs [2]. Ce fait a été attribué à la dispersion des phonons par les défauts isotopiques (fluctuations de masse).

La création des défauts de structure par le bombardement contribue à diminuer la conductivité thermique de réseau. Le terme de résistivité thermique additionnelle dû au bombardement $1/\chi_B$ se déduit de la formule

$$\frac{1}{\chi_B} = \frac{1}{\chi_m} - \frac{1}{\chi_0},$$

où $1/\chi_m$ est la résistivité thermique mesurée après irradiation, $1/\chi_0$ la résistivité thermique initiale.

Sur la figure 1 (courbes II et III), sont représentées les variations de la conductivité thermique en fonction de la température après les irradia-

tions avec des flux intégrés respectivement égaux à 6.10^{17} et $1,2.10^{18}$ neutrons/cm². On note que la diminution relative de χ est surtout sensible aux basses températures. Les valeurs de la résistivité thermique due au bombardement déduites de la formule (1) sont reportées sur la figure 2.

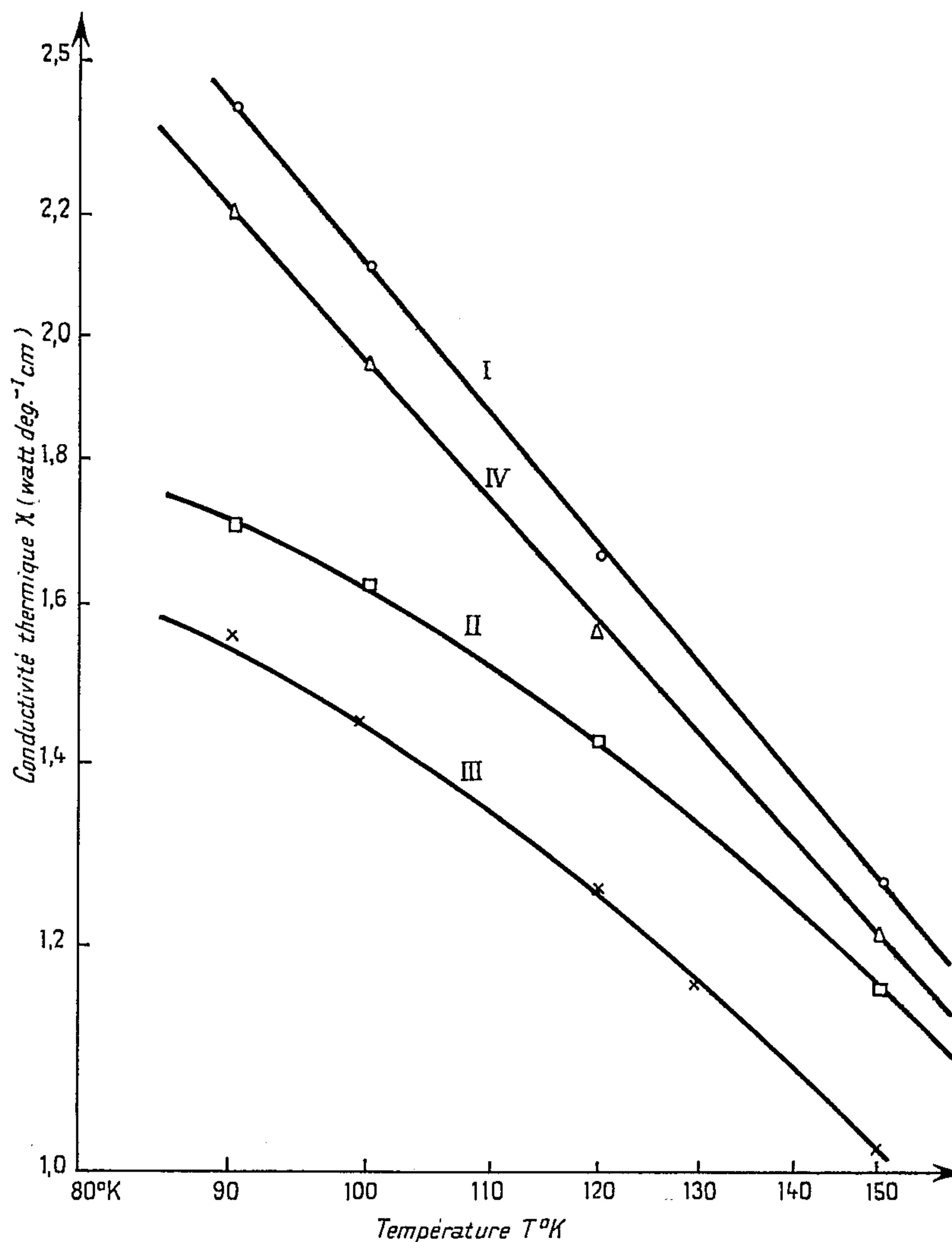


Fig. 1. — Conductivité thermique en fonction de la température.

Les deux courbes présentent un minimum, ce qui révèle deux modes antagonistes de dispersion des phonons. Aux températures élevées, $1/\chi_B$ varie comme T, conformément au mode de dispersion par les défauts isolés (³). Aux basses températures, $1/\chi_B$ augmente dans le sens des températures décroissantes; ce mode de dispersion doit être attribué aux défauts de grosses dimensions. En effet, pour ce type de défauts, le calcul (⁴) montre que le libre parcours moyen des phonons est indépendant de la température;

dans ce cas, la résistivité thermique varie en fonction de la température comme l'inverse de la chaleur spécifique. Les pentes des deux courbes sont cependant nettement différentes : la pente est plus grande pour la dose 6.10^{17} n/cm² ($1/\chi_B \sim T^{-2}$) que pour la dose $1,2.10^{18}$ n/cm² ($1/\chi_B \sim T^{-0,7}$).

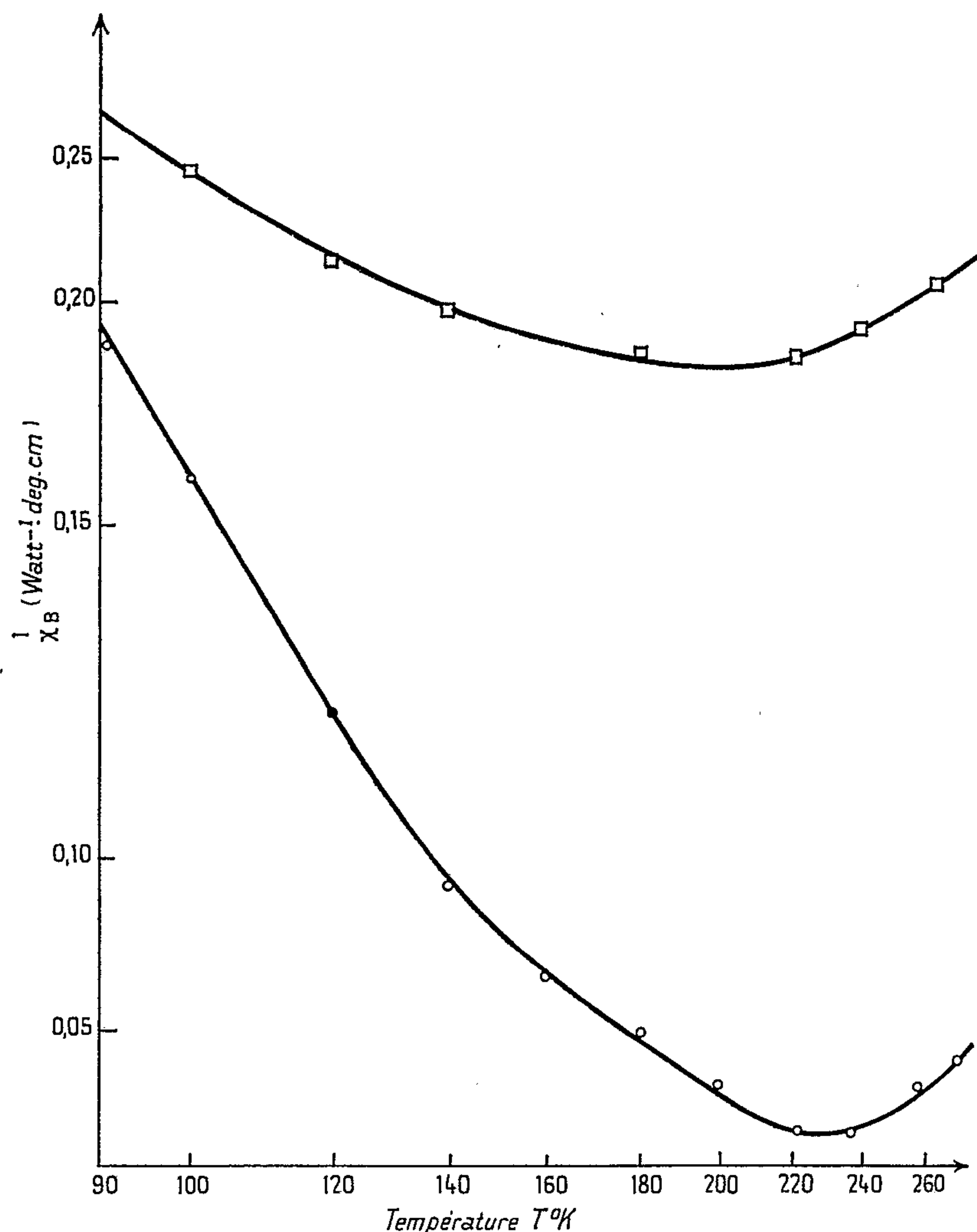


Fig. 2. — Résistivité thermique due au bombardement en fonction de la température.
Courbe A : $\Phi = 6.10^{17}$ n/cm².
Courbe B : $\Phi = 1,2.10^{18}$ n/cm².

La diminution de la pente lorsque le flux intégré reçu est plus élevé semble indiquer que les défauts de grosses dimensions commencent à être saturés après le premier bombardement. Dans ce cas, le mécanisme de dispersion des phonons dû aux défauts isolés dont le nombre est proportionnel au flux, peut altérer celui régi par les défauts de grosses dimensions.

Nous avons ensuite chauffé à 260°C, l'un des cristaux pendant 2 h et repris les mesures après recuit. La courbe de conductivité thermique

(*fig.* 1, courbe IV) tend à revenir vers la courbe initiale et lui est presque parallèle. Nous en concluons que les défauts de grosses dimensions disparaissent les premiers, la résistivité thermique résiduelle étant alors due uniquement aux défauts relativement isolés.

(*) Séance du 2 janvier 1963.

(1) BERMAN, *Proc. Roy. Soc.*, A, 208, 1951, p. 90.
(2) T. H. GEBALLE et G. W. HULL, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 773.
(3) P. G. KLEMENS, *Solid State Physics*, 7, 1958, p. 4.
(4) J. M. ZIMAN, *Electrons and Phonons*, 1960, p. 316.

OPTIQUE DES COUCHES MINCES. — *Étude expérimentale des propriétés optiques des couches minces de cuivre dans le visible et le proche infrarouge.* Note (*) de MM. **Jacques Richard** et **Stanislas Varenne**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On mesure les facteurs de réflexion et de transmission de plusieurs couches minces de cuivre dans le visible et le proche infrarouge. On en déduit la variation de $2\nu\varkappa d$ en fonction de la longueur d'onde. L'expérience confirme la présence d'une bande d'absorption anormale, analogue à celle déjà rencontrée pour d'autres métaux.

Introduction. — On sait que certains métaux, en couches minces, possèdent une bande d'absorption anormale qui présente les propriétés suivantes :

1° Cette bande ne correspond pas à une transition de l'atome seul, et ne peut pas être mise en évidence dans le métal massif.

2° Le maximum d'absorption se déplace du côté des grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur des couches augmente.

L'étude de couches minces de cuivre a déjà été faite au laboratoire dans le visible ([1]). Elle a montré que la bande d'absorption anormale se situe à cheval sur le domaine du visible et sur celui de l'infrarouge. Nous nous sommes proposés d'étendre cette étude dans le proche infrarouge.

Principe des mesures. — Le dispositif expérimental, ainsi que les modifications qui y ont été apportées, ont été décrits dans de précédents articles [([2]), ([3])].

On calcule la partie imaginaire du déplacement électrique total produit par la couche $2\nu\varkappa d$ (expression dans laquelle ν est l'indice de réfraction de la couche, $\varkappa$ son indice d'extinction et d son épaisseur). Pour cela, on mesure les facteurs de réflexion côté air R, côté support R′ et le facteur de transmission T de chaque couche. Pour des épaisseurs suffisamment faibles, on peut calculer $2\nu\varkappa d$ à partir de la relation

$$2\nu\varkappa d = \frac{\lambda}{2\pi}\,\frac{n}{n-1}\,\frac{R-R'}{T},$$

où n est l'indice du support.

Les figures 1 et 2 représentent les variations de R, R′ et T pour différentes couches de cuivre. Ces dernières portent le même numéro d'ordre lorsqu'elles ont été obtenues simultanément. Les épaisseurs, déduites par pesée, sont données dans le tableau suivant :

Couche n°	2.	2′.	2″.	3.	3′.	3″.
d(mμ)	16,6	8	4	20	10	5

La figure 3 donne les variations de $2\nu\varkappa d$ pour ces mêmes couches en fonction de la longueur d'onde.

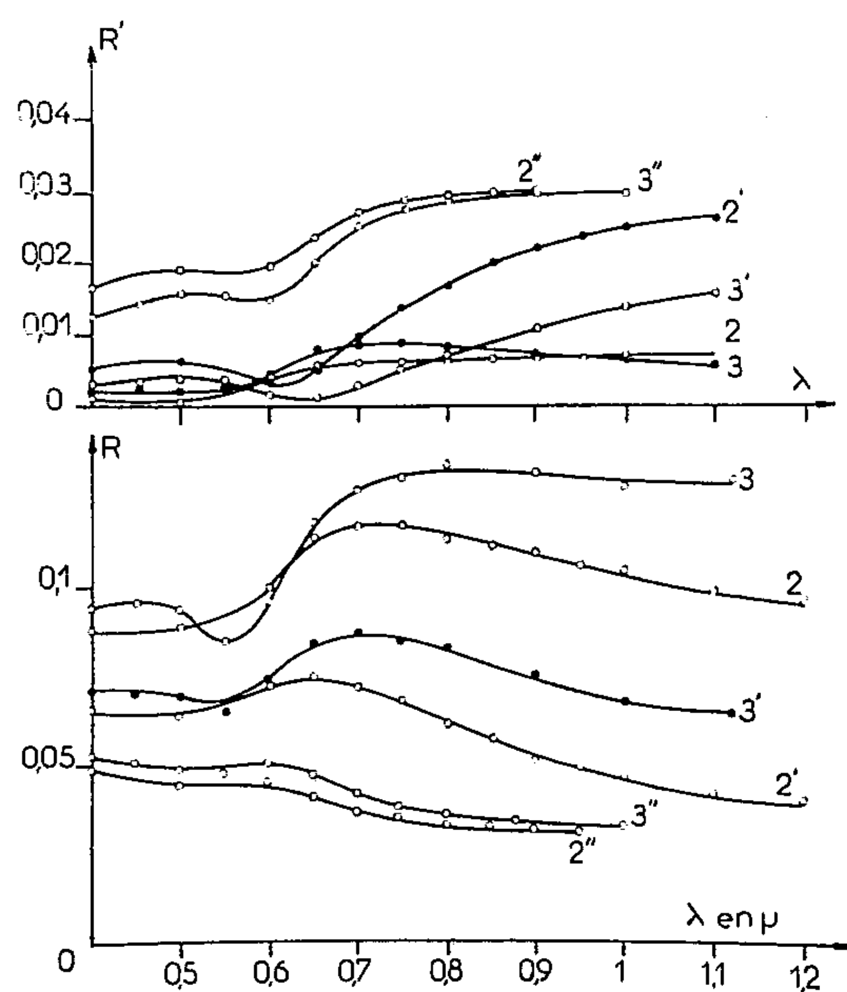


Fig. 1. — Variation de R et R' en fonction de la longueur d'onde.

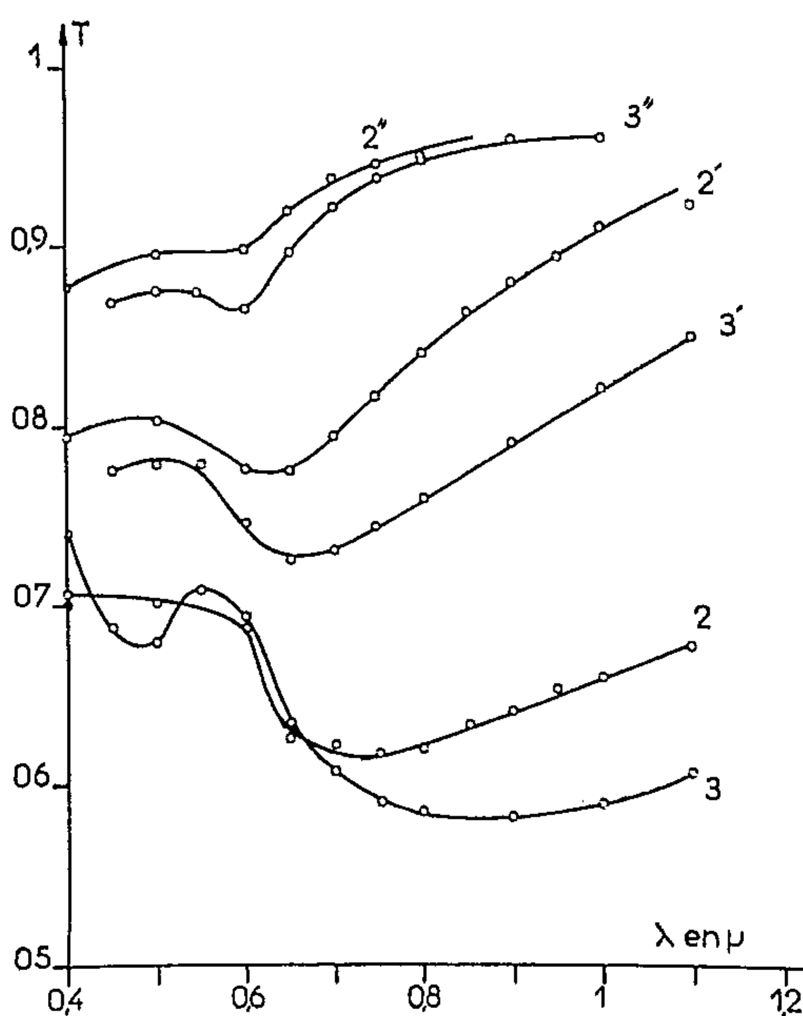


Fig. 2. — Variation de T en fonction de la longueur d'onde.

Interprétation des résultats. — L'observation des courbes de la figure 3 montre qu'il existe effectivement une bande d'absorption anormale dont le maximum, situé à 0,55 μ pour la couche la plus mince, se déplace vers

les grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur augmente. Il se situe pour la couche n° 3', à 0,7 μ. On peut remarquer qu'il n'existe pas d'absorption par électrons libres, sauf pour la couche la plus épaisse et, peut-être,

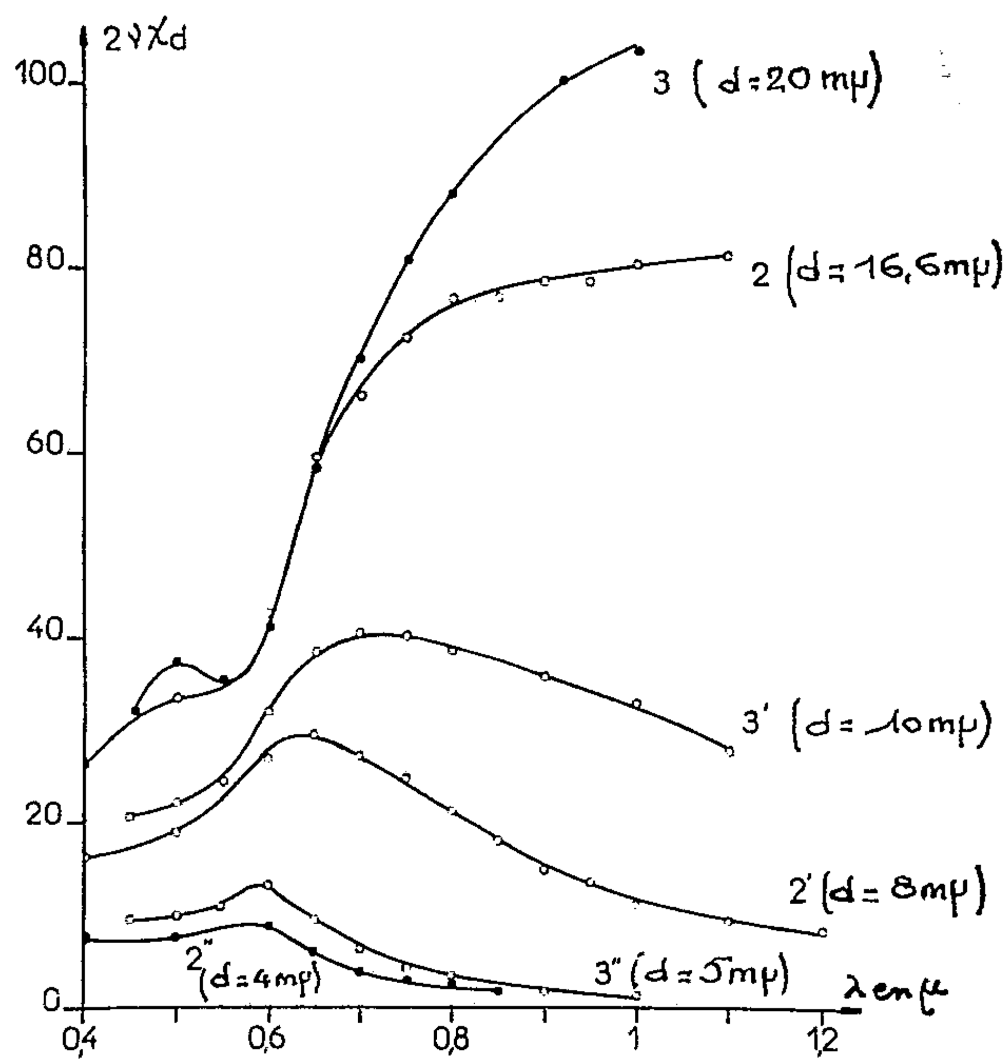


Fig. 3. — Variation de $2\nu\varkappa d$ en fonction de la longueur d'onde.

pour la couche n° 2. De plus, on peut constater que pour la couche la plus épaisse (n° 3) il apparaît une bande d'absorption située entre 0,45 et 0,6 μ. Cette dernière est probablement la bande classique du métal massif.

Nous espérons être en mesure de donner prochainement une interprétation théorique de ces phénomènes.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) R. PAYAN et G. RASIGNI, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1272.
(2) J. RICHARD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2762.
(3) J. RICHARD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1093.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude par résonance nucléaire de la suppression des parois de Bloch dans le fer et le nickel pulvérulents sous l'effet d'un champ magnétique.* Note (*) de M. **Bernard Mercier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Introduction. — J. Hervé et J. N. Aubrun ([1]) ont montré que la loi de décroissance du signal de résonance nucléaire dans un métal ferromagnétique pulvérulent soumis à un champ magnétique extérieur permettait de caractériser le mécanisme de suppression des parois de Bloch dans ce métal. On peut, en particulier, déterminer ainsi le champ critique H_0, champ minimal qu'il faut appliquer à une paroi pour la supprimer.

H_0 est fonction du rayon r du grain ferromagnétique étudié. Dans la référence ([1]) est indiquée une méthode pour déterminer la fonction $H_0(r)$ au moyen d'une poudre formée de grains de rayons différents dont on connaît la loi de répartition. Dans une précédente publication ([2]) j'ai appliqué cette méthode à l'étude du fer. Dans la première partie de cette Note, je décris des mesures analogues sur une poudre de nickel (résonance de ^{61}Ni).

D'autre part, j'ai pu déterminer avec plus de précision la fonction $H_0 = f(r)$ en opérant avec des échantillons de poudres constitués chacun de grains de rayons très voisins.

Ainsi j'ai pu vérifier les mesures antérieures sur le fer et le nickel et préciser les résultats acquis. Je donne le résultat de cette étude dans la seconde partie.

1. *Étude d'une poudre de nickel à grains de rayons différents.* — La poudre est obtenue par le procédé MOND (qualité D). Elle contient de 0,05 à 0,1 % de carbone. J'ai déterminé la répartition granulométrique (le rayon moyen des grains est 12 μ) et je me suis assuré que les particules étaient sphériques et n'affectaient en aucun cas la forme de bâtonnets.

J'ai mesuré l'amplitude du signal nucléaire en fonction du champ extérieur appliqué pour différentes valeurs de l'angle α entre le champ H. F. et le champ extérieur. Conformément à la théorie ([1]) le signal de résonance magnétique nucléaire décroît de façons différentes suivant la valeur de α, la décroissance étant la plus rapide pour $\alpha = 0$ (champ H. F. et champ extérieur parallèles); de la loi de variation pour $\alpha = 54°44'$ on déduit la fonction de répartition en H_0, soit $F(H_0)$. En comparant $F(H_0)$ à la fonction de répartition en diamètres on détermine la variation du champ critique H_0 en fonction du diamètre d des grains, soit $H_0 = f(d)$. Le résultat est porté sur la figure 1.

Il est à remarquer que, contrairement aux résultats obtenus pour le ^{59}Co ([3]) et le ^{57}Fe ([2]), H_0 ne croît pas linéairement avec d, mais semble tendre vers une valeur limite.

J. Hervé [1] a développé des calculs permettant de prévoir la forme de cette loi de variation $H_0 = f(r)$. Dans le cas présent du nickel qui cristallise dans le système cubique et qui a une anisotropie magnétique négative il aboutit à la formule

$$H_0 = \frac{4\pi I_s}{3\sqrt{3}}\left[1 - \left(\frac{4\rho}{r}\right)^{\frac{1}{2}}\right],$$

où $\rho = 48\sigma/(4\pi I_s/3)^2$ et σ, énergie de paroi par unité de surface. En prenant $\rho = 0{,}42\ \mu$, la courbe théorique (en pointillés sur la figure 1) suit avec une approximation satisfaisante la courbe expérimentale.

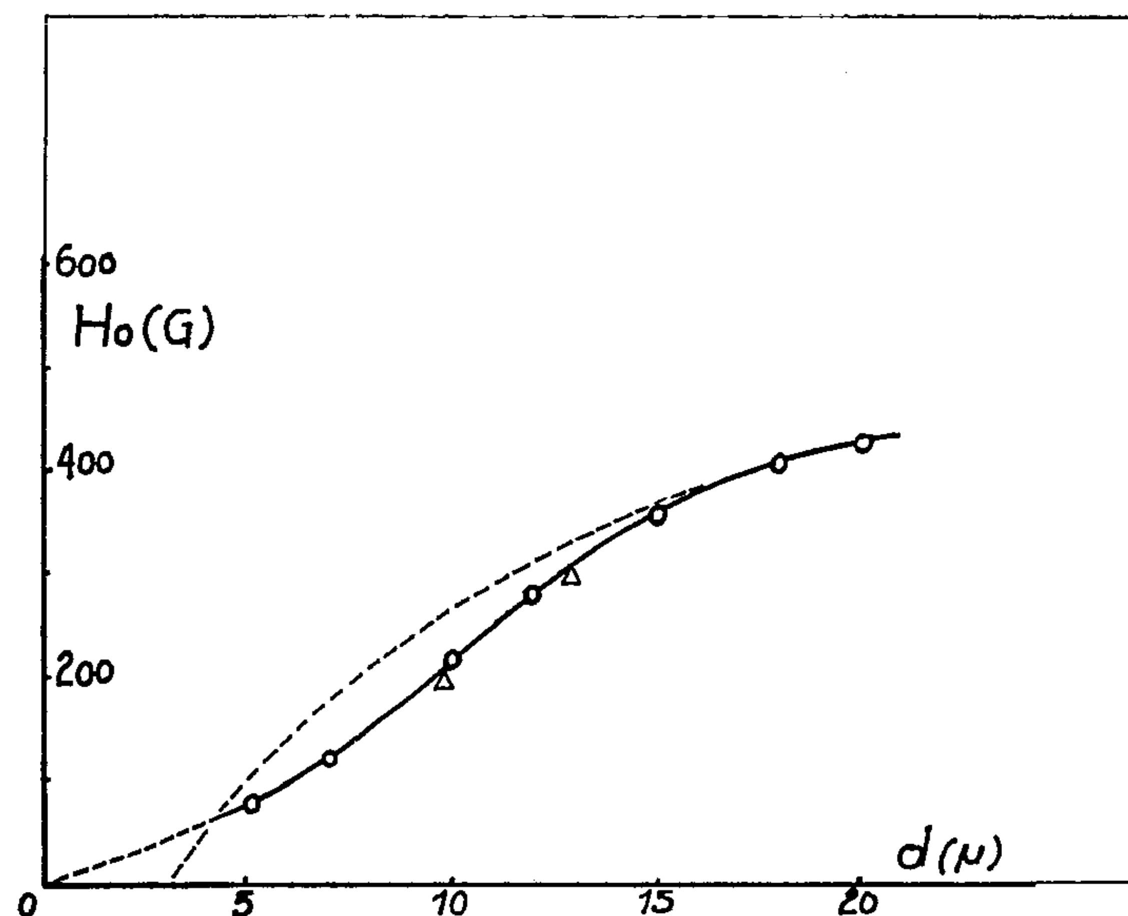


Fig. 1.

En évaluant raisonnablement σ, on trouve $\rho \simeq 0{,}1\ \mu$. On voit sur la formule (1) que pour des grains de grand rayon, H_0 tend vers une valeur limite $4\pi I_s/3\sqrt{3}$, soit 1170 gauss.

Rappelons que pour le cobalt cubique, cette valeur limite est beaucoup plus élevée. Ceci explique que la courbe $H_0 = f(r)$ obtenue s'écarte ici beaucoup plus vite de la loi linéaire.

2. *Étude de poudres de fer et de nickel à grains identiques.* — J'ai procédé à des expériences analogues aux précédentes, mais sur quatre poudres, à grains pratiquement identiques de nickel et de fer (qualité MCP du procédé MOND).

La théorie [1] prévoit alors que lorsqu'on applique un champ extérieur H, le signal de résonance nucléaire est sensiblement constant tant que $H < H_0$, puis décroît quand $H > H_0$. On voit sur les figures 2 et 3 que la loi de variation présente effectivement un palier, puis une branche descendante.

On prolonge les parties rectilignes du palier et de la branche descendante et l'on identifie H_0 à l'abscisse du point d'intersection. Les dimensions des poudres sont portées sur chaque courbe obtenue.

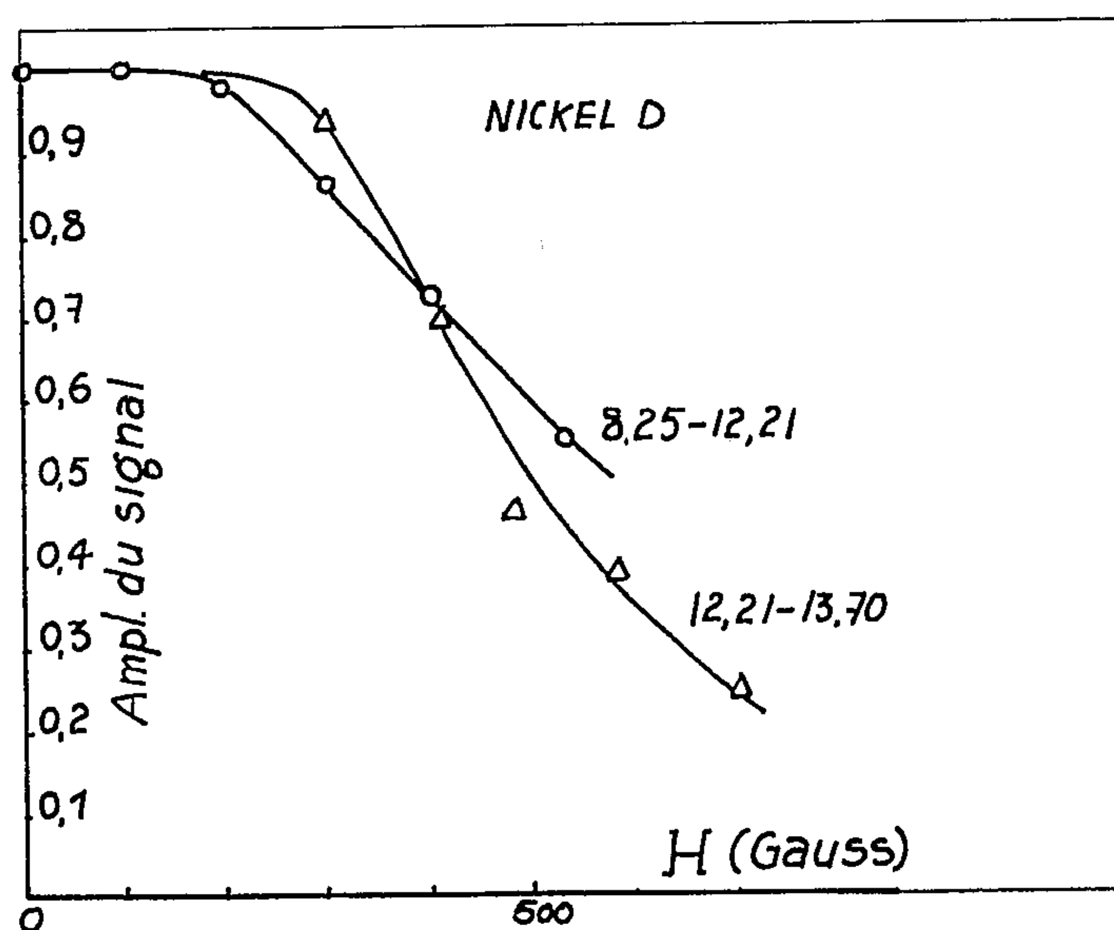


Fig. 2.

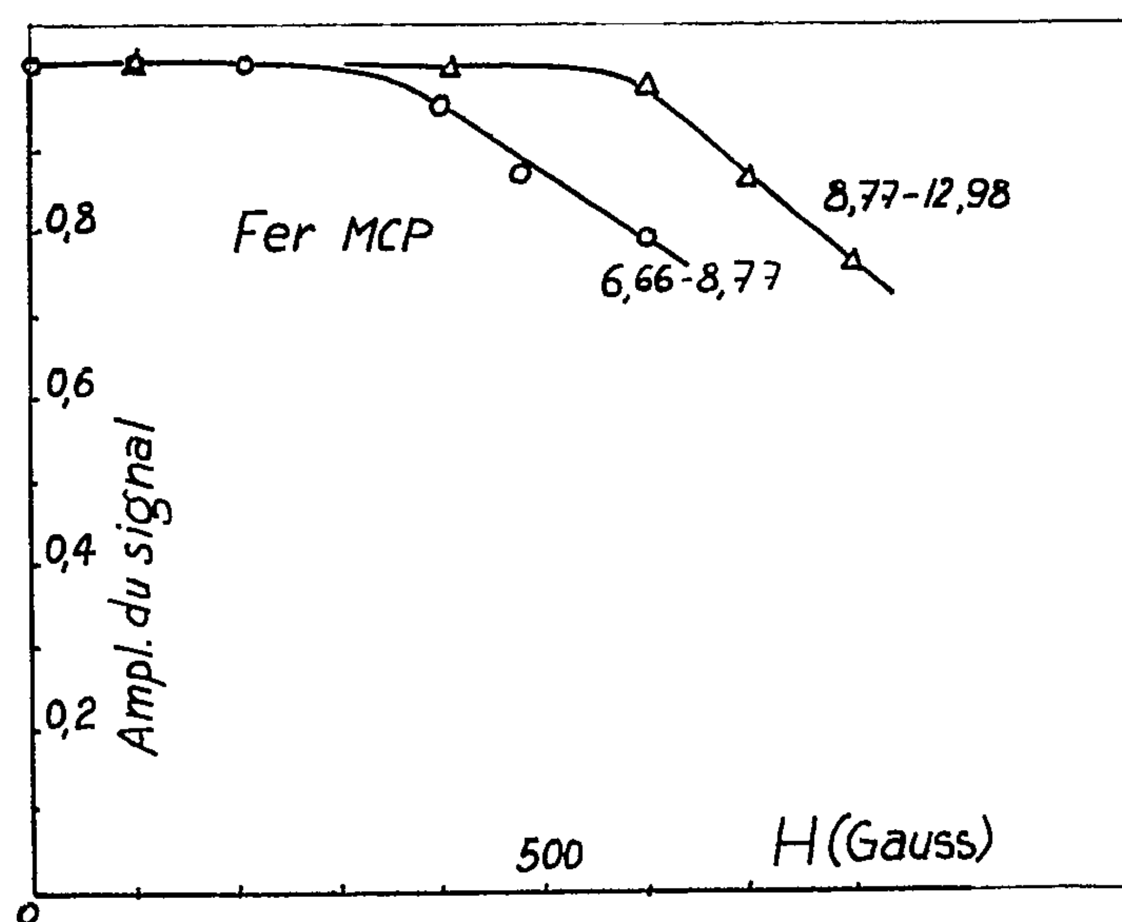


Fig. 3.

Sur les figures 1 (nickel) et 4 (fer), j'ai porté les points expérimentaux (triangles) obtenus par cette méthode.

Dans le cas du fer, je reproduis sur le même graphique les résultats de la première méthode, légèrement corrigés par rapport à ceux déjà publiés (²)

pour tenir compte d'une erreur d'interprétation de la répartition granulométrique qui avait été commise dans cette publication.

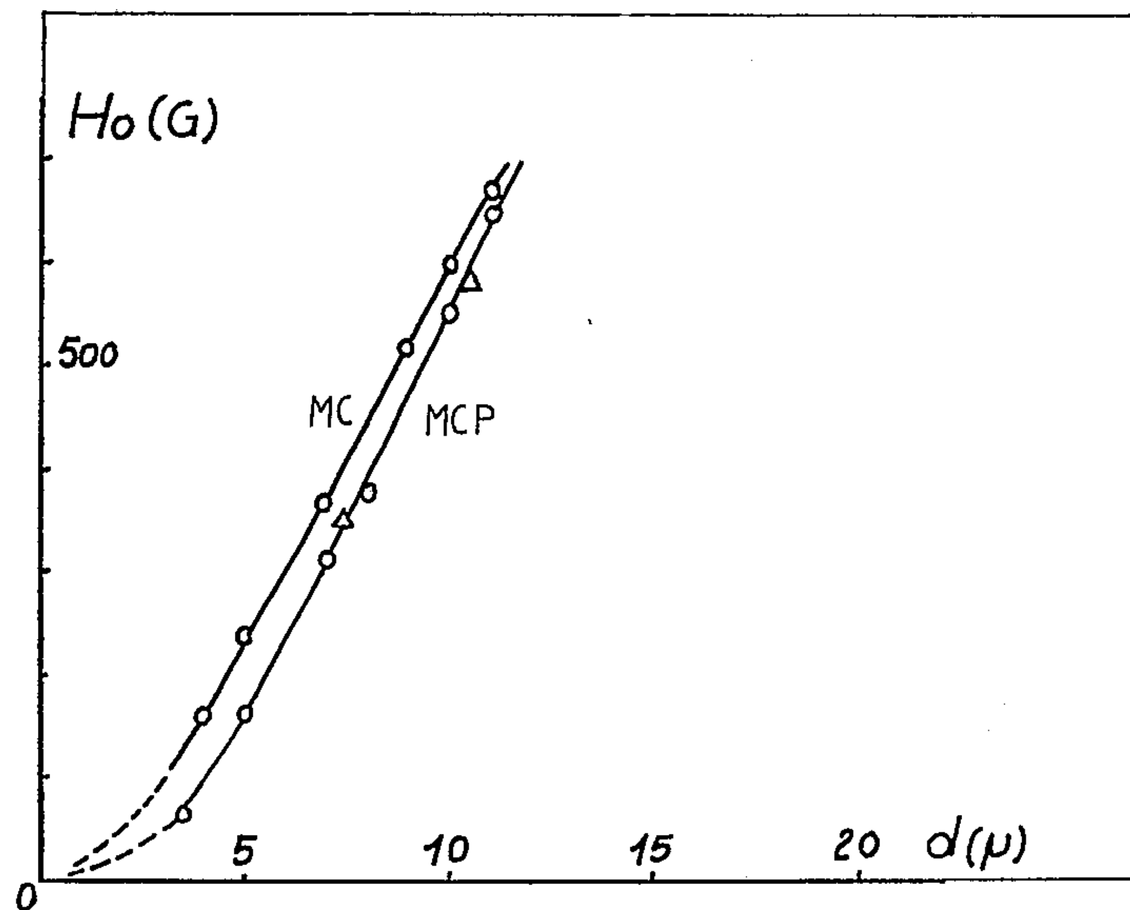


Fig. 4.

Conclusion. — J'ai ainsi complété les précédentes déterminations du champ critique en étendant mes mesures au cas du nickel.

D'autre part, l'usage de poudres à grains identiques a permis une détermination plus directe du champ critique et la vérification des résultats obtenus par la première méthode, méthode qui a l'avantage de fournir toute la loi $H_0 = f(r)$ avec une seule poudre.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) J.-N. AUBRUN et J. HERVÉ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2747.
(2) B. MERCIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 506.
(3) J.-N. AUBRUN et J. HERVÉ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4012.
(4) J. HERVÉ, *Physics Letters*, 3, n° 5, 1963, p. 227.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay*, *Seine-et-Oise*.)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Calcul d'une fonction de corrélation pour l'étude d'un temps mort de détecteur.* Note (*) de M. **Gilbert Landaud**, présentée par M. Francis Perrin.

Pour mesurer le temps mort d'un détecteur de particules, on étudie une fonction de corrélation associée aux impulsions de détection. On peut, ainsi, sans mesures préliminaires, définir le temps mort effectivement associé à une expérience.

1. *Introduction.* — Le temps mort des détecteurs de particules varie, dans de larges limites, avec la densité et la forme des impulsions de détection. Aussi, les mesures préliminaires effectuées, soit en régime périodique, soit par combinaison de deux sources radioactives, ne peuvent fournir qu'une valeur approchée du temps mort.

En conséquence, pour mener à bien une mesure de vie moyenne d'états instables de radioéléments [(1), (2), (3)], il nous a fallu étudier directement l'influence d'un temps mort sur la détection de particules émises suivant une loi de Poisson stationnaire.

Rappelons qu'un détecteur parfait, sans temps mort, engendre des impulsions telles que la probabilité de trouver n impulsions sur l'intervalle de temps h s'écrit

$$\text{(1)} \qquad P(n, h) = e^{-\rho h}\frac{(\rho h)^n}{n\,!},$$

ρ représente le nombre moyen de particules détectées par seconde.

En réalité, une particule étant détectée à l'instant $t = 0$, le détecteur est insensible sur l'intervalle de temps $(0, \tau)$ et, pour étudier la distribution poissonnienne perturbée par le temps mort τ, nous avons utilisé la fonction aléatoire $X(t) = \pm 1$ qui bascule alternativement entre les valeurs $+1$ et -1, chaque fois qu'une particule est détectée (4).

(Physiquement, une telle fonction est obtenue par la réponse d'une bascule bistable aux impulsions du détecteur.) Il est alors aisé de mesurer le coefficient de corrélation $C(h)$ de la fonction $X(t) = \pm 1$ (2) et d'en extraire le temps mort cherché.

2. *Calcul du coefficient de corrélation de* $X(t) = \pm 1$. — La loi de distribution des particules détectées étant stationnaire, le coefficient de corrélation $C(h)$ peut s'écrire

$$\text{(2)} \qquad C(h) = E\{X(0)X(h)\}.$$

Soit $D(n, h)$ la probabilité de détecter n particules sur l'intervalle de temps h.

D'après l'équation (2), la fonction $X(t) = \pm 1$ retrouvant son signe après un nombre pair de basculements, il s'ensuit que

$$\text{(3)} \qquad C(h) = \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n D(n, h).$$

Pour obtenir le coefficient de corrélation C (h), il suffit donc de calculer la valeur de la probabilité D (n, h).

On introduit la probabilité conditionnelle F (n, h) de détecter n particules sur l'intervalle de temps $(t, t+h)$, sachant qu'aucune particule n'a été détectée sur l'intervalle $(t-\tau, t)$ et l'on adopte la convention que les probabilités P (n, h) et F (n, h) sont respectivement égales à P (n, o) et F (n, o) pour toutes valeurs négatives du paramètre h.

Dans ces conditions, exception faite de la probabilité D (o, h), on peut écrire

$$(4)\qquad D(n, h) = D(o, \tau)\,F(n, h-\tau) + D(o, \tau)\int_0^{\tau} \rho\,F(n-1, h-\tau-\theta)\,d\theta$$

et, d'après l'équation (1),

$$(5)\qquad F(n, h) = \int_0^{h} \rho\,e^{-\rho\theta}\,F(n-1, h-\tau-\theta)\,d\theta.$$

La probabilité F (o, h) étant égale à P (o, h) et utilisant la convention précédemment définie, on obtient alors

$$F(1, h) = \int_0^{h} \rho\,e^{-\rho\theta}\,d\theta \qquad \text{si}\quad h \leqq \tau,$$

$$F(1, h) = \int_0^{h-\tau} \rho\,e^{-\rho\theta}\,e^{-\rho(h-\tau-\theta)}\,d\theta + \int_{h-\tau}^{h} \rho\,e^{-\rho\theta}\,d\theta \qquad \text{si}\quad h \geqq \tau.$$

Plus généralement, à un retard h donné, on associe le nombre entier n_0 tel que

$$n_0\tau \leqq h \leqq (n_0+1)\tau.$$

D'après l'équation (5), il s'ensuit que

$$F(n, h) = 0 \qquad \text{si}\quad n > n_0+1$$

et, posant $A(n) = \sum_{k=0}^{k=n} (n-k)\,[\rho(h-n\tau)]^k/k!$,

$$(6)\qquad \begin{cases} F(n, h) = 1 - A(n_0)\,e^{-\rho(h-n_0\tau)} & \text{si}\quad n = n_0+1, \\ F(n, h) = A(n)\,e^{-\rho(h-n\tau)} - A(n-1)\,e^{-\rho\tau}\,e^{-\rho(h-n\tau)} & \text{si}\quad n < n_0+1. \end{cases}$$

On peut alors porter ces valeurs de F (n, h) dans l'équation (4) pour expliciter la probabilité D (n, h) cherchée.

Pour traiter le cas particulier de la probabilité D (o, h), il suffit d'écrire

$$D(o, h) = P(o, h) + D(o, \tau)\int_0^{\tau} \rho[1 - P(o, \theta)]\,P(o, h-\theta)\,d\theta.$$

D'après l'équation (1), on obtient alors

$$(7)\qquad \begin{cases} D(o, \tau) = \dfrac{1}{1+\rho\tau}, & \\ D(o, h) = 1 - \dfrac{\rho h}{1+\rho\tau} & \text{si}\quad h \leqq \tau, \\ D(o, h) = \dfrac{e^{-\rho(h-\tau)}}{1+\rho\tau} & \text{si}\quad h \geqq \tau. \end{cases}$$

En utilisant les équations (4), (6) et (7), on peut finalement écrire

$$\text{(8)}\qquad \begin{aligned} &\mathrm{D}(n, h) = 0 &&\text{si}\quad n > n_0 + 1,\\ &\mathrm{D}(n, h) = \frac{\rho h + \mathrm{A}(n_0)\, e^{-\rho(h - n_0\tau)}}{1 + \rho\tau} - n_0 &&\text{si}\quad n = n_0 + 1\,; \end{aligned}$$

$$\text{(9)}\quad \mathrm{D}(n, h) = (n_0 + 1) - \frac{\rho h + 2\mathrm{A}(n_0)\, e^{-\rho(h - n_0\tau)} - \mathrm{A}(n_0 - 1)\, e^{-\rho\tau}\, e^{-\rho(h - n_0\tau)}}{1 + \rho\tau} \qquad \text{si}\quad n = n_0\,;$$

$$\text{(10)}\quad \left\{ \begin{aligned} &\mathrm{D}(n, h) = \frac{\mathrm{A}(n+1)\, e^{\rho\tau}\, e^{-\rho(h - n\tau)} - 2\mathrm{A}(n)\, e^{-\rho(h - n\tau)} + \mathrm{A}(n-1)\, e^{-\rho\tau}\, e^{-\rho(h - n\tau)}}{1 + \rho\tau}\\ &\qquad\qquad \text{si}\quad n < n_0. \end{aligned} \right.$$

3. *Applications.* — *a.* Lorsque le temps mort τ est négligeable devant l'intervalle de temps moyen qui sépare deux particules successives, la probabilité D (n, h) tend vers celle d'une loi de Poisson et l'on retrouve le résultat connu [5]

$$\mathrm{C}(h) = e^{-2\rho h}.$$

b. Expérimentalement, on cherche souvent à obtenir un temps mort τ faible et un produit $\rho\tau$ très inférieur à l'unité.

Dans ces conditions, on peut écrire, en première approximation,

$$\text{(11)}\qquad \mathrm{C}(h) \simeq e^{-2\rho h(1 + \rho\tau)}.$$

Nous avons mesuré ce coefficient de corrélation C (h), la densité des particules détectées étant alors de l'ordre de $1{,}5 \, . \, 10^4$. Utilisant l'équation (11), le produit $\rho\tau$ a été trouvé égal à $(1{,}7 \pm 0{,}1) \, . \, 10^{-2}$.

Par contre, la mesure du temps mort de ce même détecteur, réalisée en régime périodique et par une méthode dite « des deux sources » entraînait des valeurs du produit $\rho\tau$ respectivement égales à $(1{,}3 \pm 0{,}2) \, . \, 10^{-2}$ et $(2{,}4 \pm 0{,}4) \, . \, 10^{-2}$.

Aussi, lorsqu'il n'est pas possible d'introduire dans un appareil de détection un temps mort artificiel stable, il semble que la méthode de corrélation proposée permette de définir le temps mort effectivement associé à une expérience.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) LANDAUD et MABBOUX, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3310.
(2) LANDAUD et MABBOUX, *J. Phys. Rad.*, 1960, p. 615.
(3) LANDAUD, *Thèse*, Faculté des Sciences de Caen.
(4) MABBOUX-TARIEL et MABBOUX, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1509.
(5) FORTET et BLANC-LAPIERRE, *Théorie des fonctions aléatoires*, Masson, Paris, 1953.

(*Laboratoire de Physique corpusculaire,*
Faculté des Sciences de Caen.)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Étude générale des hyperfragments produits dans les interactions de mésons* K^- *de* 1,5 GeV/c *avec les noyaux de l'émulsion ionographique.* Note (*) de MM. **Germain Baumann**, **Henri Braun** et **Pierre Cüer**, présentée par M. Francis Perrin.

Les propriétés générales des hyperfragments obtenus dans l'interaction de mésons K^- de 1,5 GeV/c sont analysées. Nous constatons une légère diminution de la fréquence d'émission par rapport aux hyperfragments produits dans les mésons K^- de 800 MeV/c, mais l'énergie moyenne des hyperfragments est plus élevée que dans le dernier cas.

Dans un empilement de pellicules ionographiques exposé à un faisceau de mésons K^- de 1,5 GeV/c du C. E. R. N. le 8 mars 1962, nous avons dépouillé en volume environ 18 000 étoiles, provenant de l'interaction d'un K^- incident (1).

Parmi les étoiles doubles rencontrées nous avons trouvé 745 hyperfragments qui se répartissent comme suit :

540 hyperfragments non mésiques de parcours inférieur à 5 μ;
151 hyperfragments non mésiques de parcours supérieur à 5 μ;
51 hyperfragments mésiques de parcours supérieur à 5 μ;
3 hyperfragments mésiques de parcours inférieur à 5 μ.

Parmi les hyperfragments non mésiques, de parcours inférieur à 5 μ, nous avons observé sept étoiles triples pouvant provenir, soit de la désintégration d'un double hyperfragment (liaison $\Lambda_0\,\Lambda_0$-noyau), soit de la désintégration de deux hyperfragments formés dans le même noyau (2).

La fréquence d'observation de ces différents hyperfragments est donc :

$R = (4,1 \pm 0,2)$ %	pour l'ensemble des hyperfragments;
$R = (3,85 \pm 0,40)$ %	pour les hyperfragments non mésiques;
$R = (0,85 \pm 0,20)$ %	pour les hyperfragments non mésiques, de parcours supérieur à 5 μ;
$R = (3,0 \pm 0,4)$ %	pour les hyperfragments non mésiques, de parcours inférieur à 5 μ;
$R = (0,30 \pm 0,10)$ %	pour les hyperfragments mésiques.

Cette fréquence d'émission est plus faible que dans les interactions à 800 MeV/c (3).

La proportion d'hyperfragments mésiques est de $(7,2 \pm 1,0)$ %, légèrement plus faible que celle obtenue dans les interactions de mésons K^- de 800 MeV/c (3).

Le rapport

$$R^{-}=\frac{\text{hyperfragments à décomposition non mésique}}{\text{hyperfragments à décomposition mésique}}$$

est donné dans le tableau suivant :

$R^{-} = 13,0$	pour l'ensemble des hyperfragments;
$R^{-} \sim 180$	pour les hyperfragments de parcours inférieur à $5\,\mu$;
$R^{-} = 3,0 \pm 0,6$	pour les hyperfragments de parcours supérieur à $5\,\mu$.

L'étude du nombre total de branches de l'étoile mère nous montre que le nombre moyen de branches est $9,1 \pm 0,5$, et qu'environ 70 % des hyperfragments sont émis de noyaux lourds (*fig.* 1).

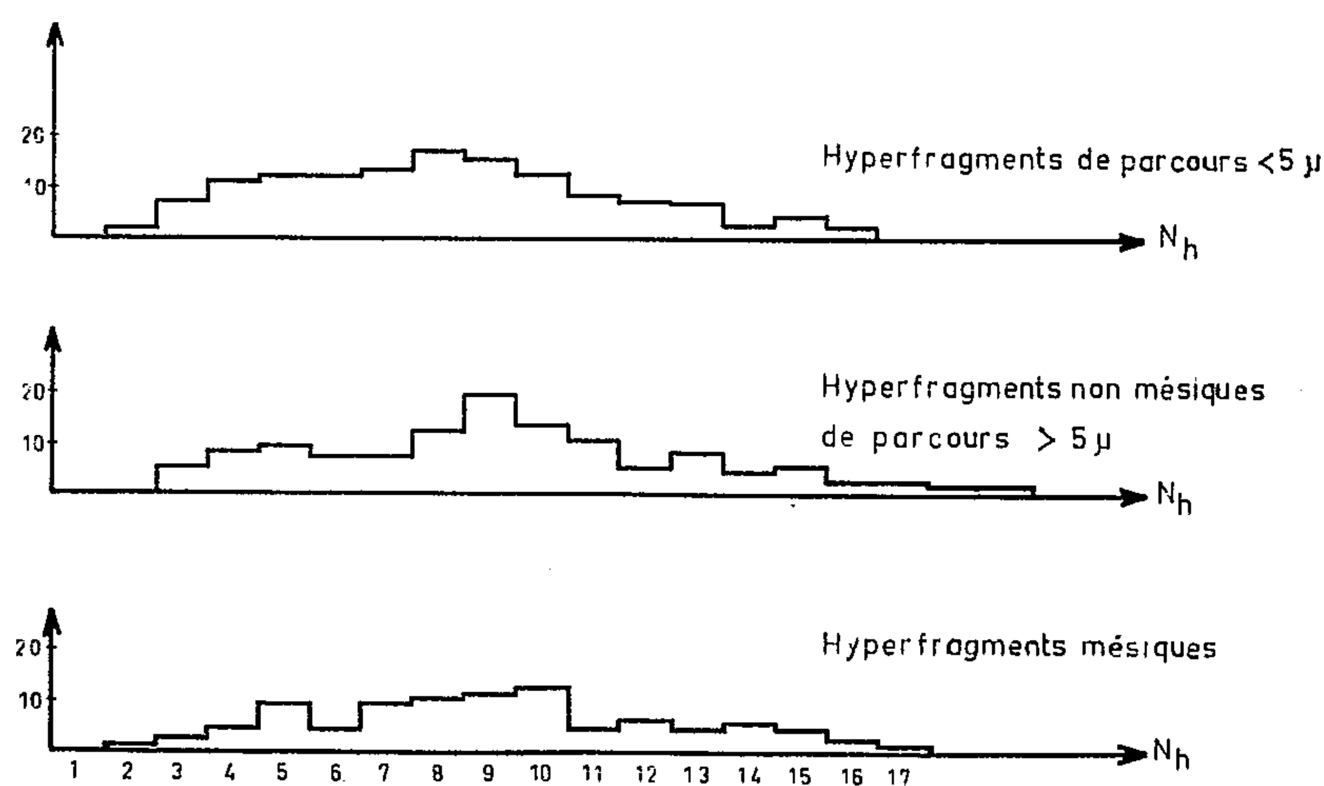


Fig. 1. — Distribution du nombre de branches.
$N_h = N_g + N_b$, K^- 1,5 GeV/c.

La distribution des parcours des hyperfragments est effectuée séparément pour les hyperfragments mésiques et les hyperfragments non mésiques. La courbe obtenue pour les hyperfragments non mésiques présente une légère différence avec celle obtenue à partir des K^- de 800 MeV/c, pour laquelle la proportion des doubles centres est plus élevée. L'énergie plus élevée des mésons K^- incidents donne donc des hyperfragments d'énergie moyenne plus élevée (*fig.* 2 et 3).

L'étude des distributions angulaires, effectuée dans le système du laboratoire, nous montre l'émission privilégiée des hyperfragments vers l'avant avec les rapports avant/arrière suivants :

avant/arrière	$= 1,8 \pm 0,3$	pour les hyperfragments mésiques;
»	$= 2,7 \pm 0,2$	pour les hyperfragments non mésiques, de parcours supérieur à $10\,\mu$;
»	$= 2,1 \pm 0,2$	pour les hyperfragments de parcours supérieur à $10\,\mu$;
»	$= 2,9 \pm 0,3$	pour les hyperfragments de parcours inférieur à $5\,\mu$.

L'émission de ces hyperfragments ne peut donc pas se faire durant la phase de l'évaporation du noyau excité qui donnerait une distribution angulaire isotrope. Mais cette distribution est liée à la cascade nucléaire engendrée par l'absorption du méson K^- par les nucléons du noyau, car la fréquence d'émission des hyperfragments augmente en fonction du nombre de branches de la cascade.

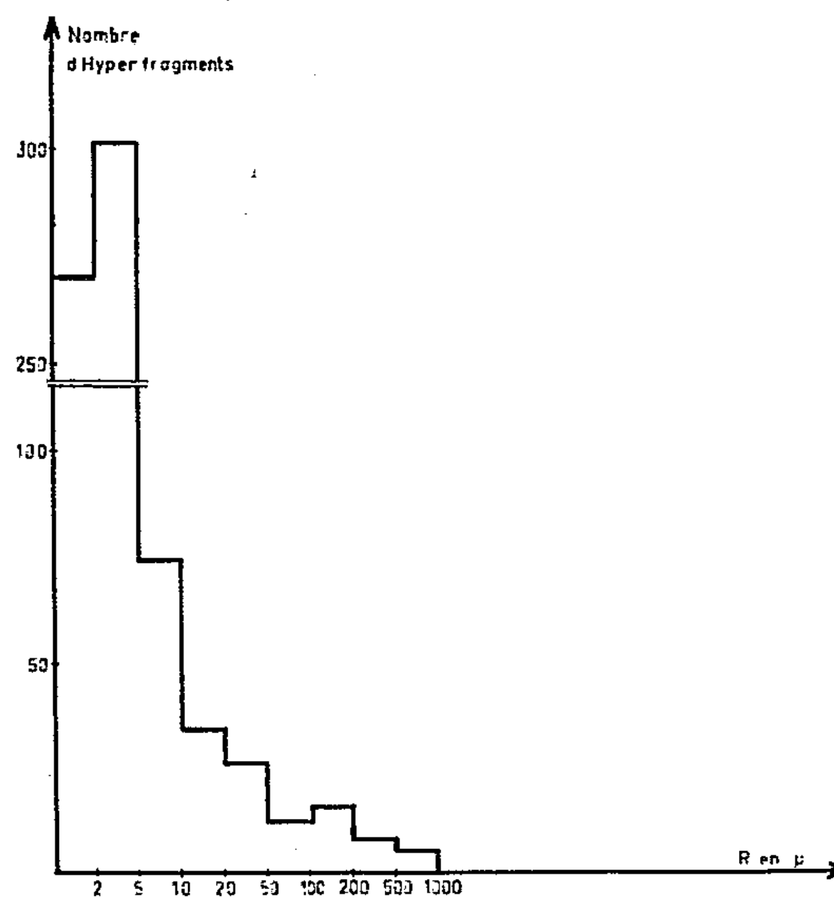


Fig. 2. — Distribution des parcours hyperfragments non mésiques.
K^- 1,5 GeV/c.

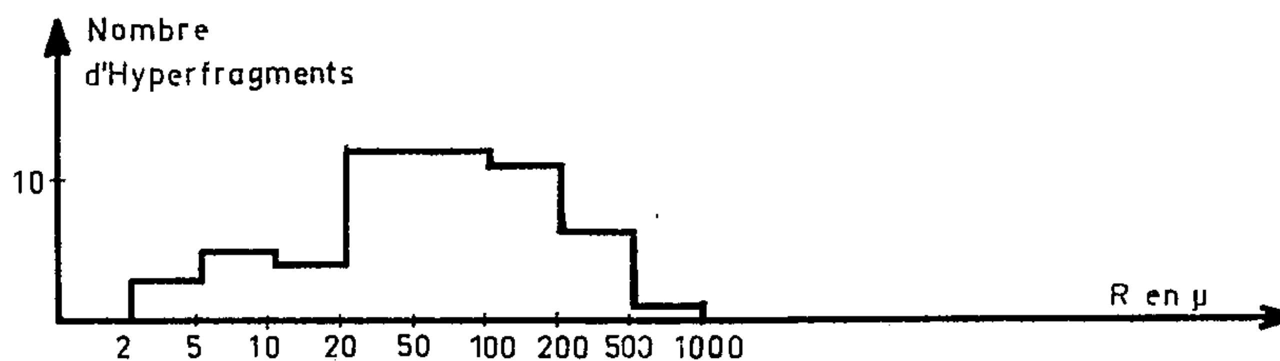


Fig. 3. — Distribution des parcours hyperfragments mésiques.
K^- 1,5 GeV/c.

Les 51 hyperfragments mésiques de parcours supérieur à 5 μ, ont pu être mesurés et analysés ([4]).

Les trois hyperfragments mésiques de parcours inférieur à 5 μ n'ont pu être analysés complètement. Cependant, le rapport R^-, très élevé pour ces hyperfragments de faible parcours, montre qu'il s'agit d'hyperfragments de charge très élevée. Le calcul de la valeur limite de leur énergie de liaison nous donne respectivement 26,9, 29,5 et 33,1 MeV, en accord avec les valeurs obtenues par J. H. Davis et coll. ([5]) et J. Cuevas et coll. ([6]).

L'analyse d'une partie des hyperfragments non mésiques a également été effectuée. Nous avons ainsi pu mettre en évidence plusieurs hyperfragments très rares, ainsi que quelques hyperfragments de charge $Z > 8$ et jamais rencontrés.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) Empilement coopératif avec le Professeur Teucher, de Hambourg (Allemagne) réalisé par MM. Combe, Lock et Toner du C. E. R. N.

(2) R. H. DALITZ et B. W. DOWNS, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 967.

(3) B. D. JONES, B. SANJEEVALAH, J. ZAKRZEWSKI, M. CSEJTHEY-BARTH, J. P. LAGNAUX, J. SACTON, M. J. BENISTON, E. H. S. BURHOP et D. H. DAVIS, *Conférence internationale d'Aix-en-Provence*, 1961, p. 363; *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 236.

(4) G. BAUMANN, H. BRAUN et P. CÜER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 918.

(5) D. H. DAVIS, R. LEVI-SETTI, M. RAYMOND, O. SKJEGGESTAD, G. TOMASINI, J. LEMONNE, P. RENARD et J. SACTON, *Phys. Rev. Lett.*, 1962.

(6) J. CUEVAS, J. DIAZ, D. HARMSEN, W. JUST, H. KRAMER, H. SPITZER, M. X. TEUCHER et E. LOHRMANN, Communication privée et *N. C.*, 1963.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variations, avec la teneur en eau, des anomalies thermiques, à basse température, des cristaux de nitrate de nickel.* Note de Mlle **Paulette Pouillen** et M. **Jean Saurel**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Des anomalies thermiques apparaissent, à basse température, pour les cristaux de nitrate de nickel si l'on augmente la teneur en eau de ces cristaux. Une étude dilatométrique a permis de mettre en évidence les variations de volume qui accompagnent ces anomalies thermiques.

Les anomalies thermiques observées, à basse température, pour les cristaux de nitrate de cobalt (1) et les modifications de ces anomalies en fonction des variations de la teneur en eau de ces cristaux [(2), (3)], nous ont suggéré d'étudier, dans des conditions analogues, les cristaux de nitrate de nickel.

Le sel initial $Ni(NO_3)_2$, n-H_2O est un produit du commerce (qualité « pour analyse »).

S'il est possible de connaître avec une bonne précision la quantité d'eau ajoutée au sel initial ou la perte de poids après un séjour au dessiccateur, il est beaucoup plus difficile de déterminer la composition de ce sel initial. Les dosages classiques, méthode chimique ou thermogravimétrique, permettent difficilement de connaître n avec une précision dépassant $\pm$ 0,1 H_2O, tandis que les variations de teneur en eau de ce sel, déterminées par pesées, peuvent être connues avec une erreur inférieure à 0,01 H_2O. En outre, la composition initiale de ces cristaux varie légèrement au cours du temps, en fonction des conditions hygrométriques [(4), (5)].

Placés dans un dessiccateur, ces cristaux se déshydratent et la courbe représentant la perte de poids en fonction du temps (*fig.* 1) présente un palier lorsque cette perte de poids correspond au départ de 2 mol d'eau par molécule de sel. Le calcul donne $1{,}99_8$ et $2{,}00_7$ pour deux échantillons différents. Le tétrahydrate ainsi obtenu en quelques jours, et laissé dans le dessiccateur, demeure stable pendant plusieurs semaines. Il est en particulier plus stable que le sel correspondant de cobalt placé dans les mêmes conditions (3). On peut remarquer sur la figure 1 un ralentissement de la vitesse de déshydratation après le départ de 1 mol d'eau.

L'analyse thermique à basse température, du sel initial comme celle du tétrahydrate, ne révèle aucune anomalie thermique notable.

Si l'on ajoute de l'eau au sel initial, on observe alors trois anomalies thermiques au cours d'un cycle à basse température :

a. au refroidissement, un dégagement de chaleur se produit à une température voisine de — 40°C (cette température variant de quelques degrés suivant l'importance de l'anomalie);

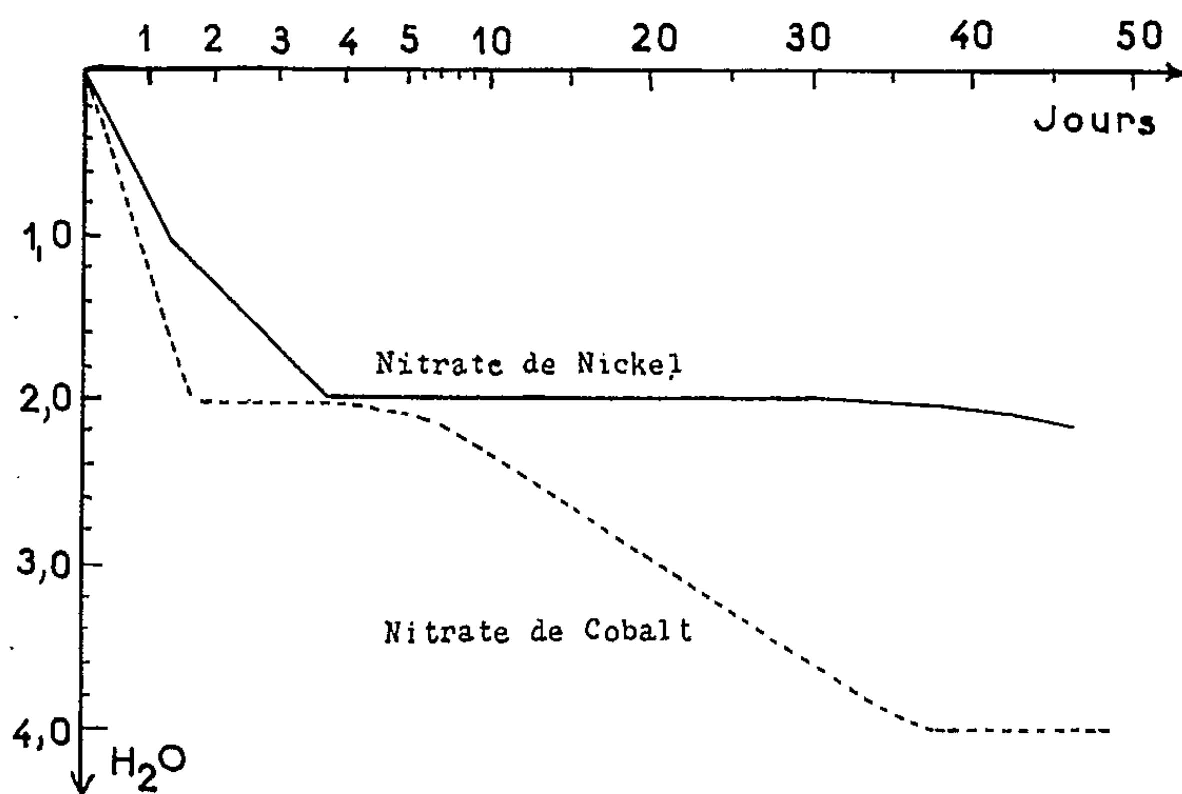


Fig. 1.

b. au réchauffement, on note deux absorptions de chaleur qui ont lieu respectivement de — 31 à — 28°C et de — 12 à — 10°C. L'importance de ces anomalies est fonction de la quantité d'eau ajoutée (*fig*. 2).

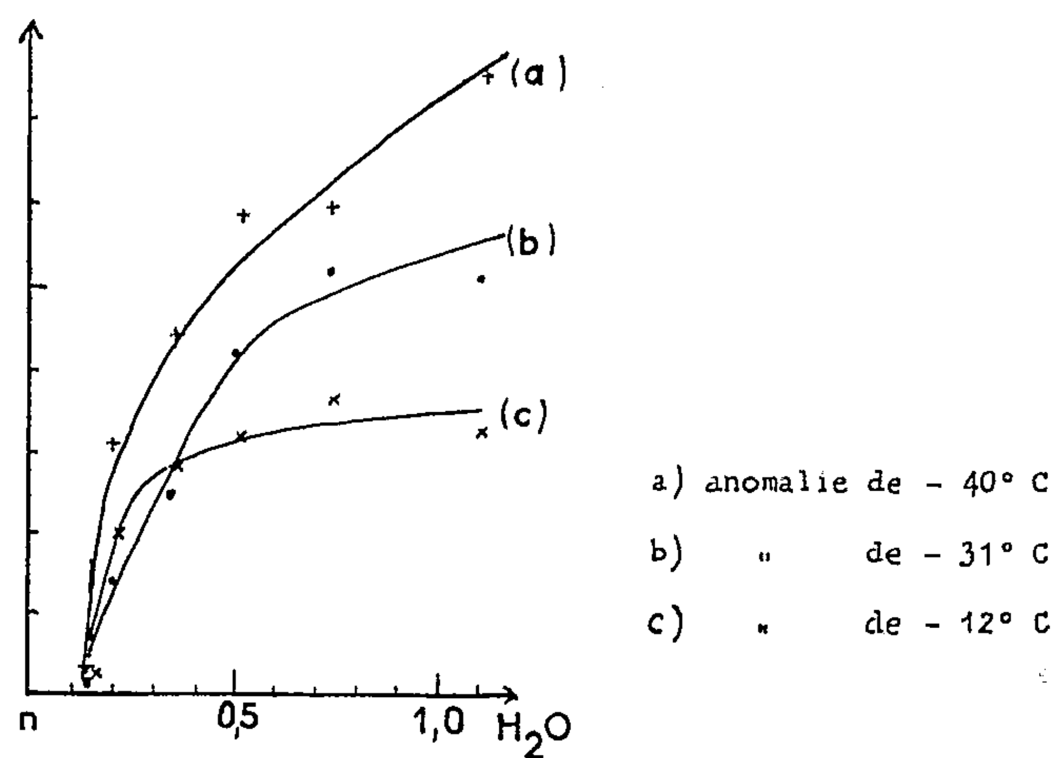


Fig. 2.

Les cycles thermiques successifs ne modifient pas de façon appréciable les anomalies observées au cours d'un premier cycle.

Des cristaux obtenus, soit en faisant évaporer une solution saturée par chauffage aux environs de 40°C, soit en refroidissant à 0°C une solution saturée à la température ordinaire, présentent les trois anomalies

précédentes. L'importance des anomalies thermiques obtenues dans ces conditions, variable suivant la manière dont on a séché les cristaux, comparée aux résultats précédents, conduirait à attribuer le plus souvent, à ces cristaux, 6,2 à 6,4 mol d'eau par molécule de nitrate anhydre.

Les transformations polymorphiques signalées pour ce sel [(6), (7)] à — 35 et — 14°C, par températures croissantes, semblent correspondre à celles qu'on observe sur les cristaux qui contiennent un peu plus d'eau que l'hexahydrate théorique ou sur ceux obtenus par recristallisation.

Les variations de volume qui accompagnent ces anomalies thermiques ont été étudiées sur des cristaux immergés dans le toluène. Au refroidissement, on note à — 40°C une brusque augmentation de volume et au réchauffement, deux diminutions de volume à — 30 et — 11°C.

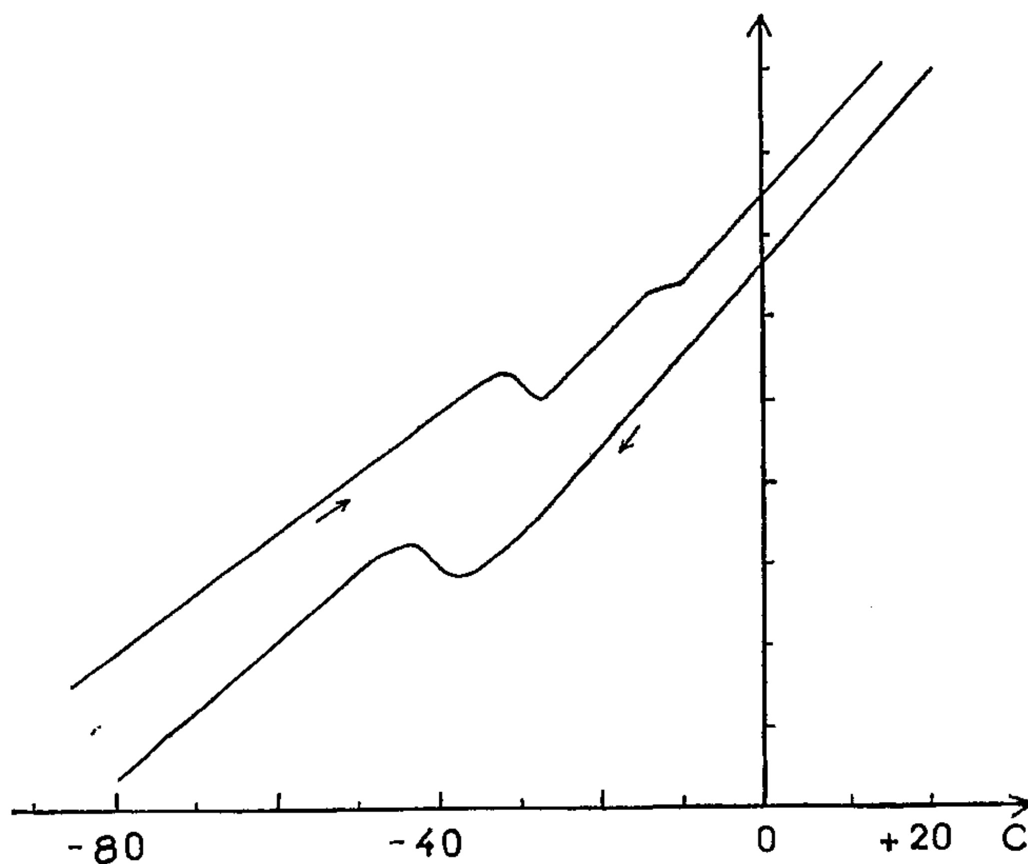


Fig. 3.

L'importance de ces variations dépend de la quantité d'eau ajoutée. Pour des cristaux auxquels on a ajouté, avant l'immersion dans le toluène, 0,8 mol d'eau par molécule de sel, on a observé au refroidissement, une dilatation d'environ 4,4 mm^3/g, soit + 0,85 % en valeur relative. Au réchauffement, les deux contractions ont pour valeurs respectives : 2,8 et 1,5 mm^3/g, soit 0,55 et 0,30 % environ. La figure 3 représente le niveau du toluène dans le dilatomètre en fonction de la température. Les deux courbes ont été volontairement décalées dans le sens vertical pour la netteté de la figure. L'addition de 0,8 mol d'eau par molécule de sel correspond à une augmentation de poids de 5 %, au-delà de laquelle on observe une dissolution importante des cristaux dans l'eau.

Pour une addition de 0,3 mol d'eau, on relève respectivement des variations relatives de + 0,36, — 0,28 et — 0,16 %. Ces variations sont difficiles à mesurer avec précision parce qu'elles sont peu importantes.

Une étude dilatométrique de barreaux obtenus avec des cristaux agglomérés par compression, n'a pas donné des résultats cohérents.

(1) P. POUILLEN et J. JAFFRAY, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3129.
(2) P. POUILLEN et J. SAUREL, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 61.
(3) P. POUILLEN et J. SAUREL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 145.
(4) D. WEIGEL, *Thèse*, Jouve, Paris, 1960.
(5) D. WEIGEL, B. IMELIK et P. LAFFITTE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, nº 2, 1962, p. 345.
(6) J. JAFFRAY et N. RODIER, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1975.
(7) J. JAFFRAY et N. RODIER, *J. Rech. C. N. R. S.*, nº 31, 1955, p. 252.

(Laboratoire de Thermodynamique,
Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude du comportement électrochimique de l'étain dans les solutions sulfuriques.* Note (*) de M. **Gheorge Hagymas** et Mlle **Marguerite Quintin**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'électrode d'étain a été étudiée en milieu sulfurique jusqu'à des densités de courant très faibles (10^{-7}-10^{-8} A.cm^{-2}) dans des conditions de haute pureté. Les courbes anodiques et les courbes cathodiques obtenues permettent d'expliquer la dissolution spontanée de l'étain en solution acide à partir des lois de la cinétique électrochimique.

Le comportement de l'électrode d'étain en milieu acide a été étudié par de nombreux auteurs ([1]) pour des densités de courant (d. d. c.) élevées ou moyennement élevées; la valeur du coefficient de transfert trouvé pour le dégagement de l'hydrogène variant de 0,4 à 0,6. Récemment ([2]) des mesures ont été effectuées jusqu'au voisinage de d. d. c. = 10^{-5} A. cm^{-2}. Nous avons cherché à étendre les mesures jusqu'aux plus faibles d. d. c. possibles (10^{-7}-10^{-8} A. cm^{-2}) de façon à atteindre expérimentalement le domaine du potentiel stationnaire (potentiel de corrosion ou de dissolution spontanée).

Pour que de telles mesures aient un sens, des conditions sévères de purification s'imposent ([3]), en particulier pour éviter l'effet dépolarisant de toutes traces d'oxygène : étain de qualité spectrale fondu sous hydrogène, prépolarisation cathodique de l'électrode jusqu'à stabilisation du potentiel, préélectrolyse prolongée de la solution étudiée.

Les mesures sont effectuées sous hydrogène purifié sur amiante palladiée dans un appareil entièrement en pyrex, placé dans un thermostat à 25° ± 0,5. La surface de l'électrode est préparée de deux façons différentes : soit en la frottant avec de la poudre de verre, soit en la grattant avec une lame de verre. Dans les deux cas, la densité de courant maintenue constante grâce à un potentiostat, est rapportée à la surface apparente. Pour une même électrode, les potentiels cathodiques sont reproductibles à 3 à 5 mV près; pour diverses électrodes, préparées par la même méthode, les écarts peuvent atteindre 10 à 20 mV.

La figure 1 met en évidence l'influence du mode de préparation de la surface. On constate que, dans un large intervalle de densité de courant et jusqu'au voisinage du potentiel stationnaire, le logarithme de la vitesse du dégagement de l'hydrogène varie linéairement avec la surtension (loi de Tafel). La pente de la droite est la même dans les deux cas. Pour la courbe 1 l'équation est

$$\eta = 1{,}20 + 0{,}118 \log i,$$

d'où

$$\alpha = \frac{RT}{F}\frac{\partial \ln i}{\partial \eta} = 0{,}50 \quad \text{avec une reproductibilité de } \pm 0{,}01.$$

La translation de la courbe 2 par rapport à la courbe 1 dans le sens des ordonnées peut s'expliquer par l'intervention de deux facteurs : surface réelle plus grande, écrouissage plus prononcé.

D'autre part, la comparaison de la valeur du potentiel de charge nulle (— 0,34 V) donnée dans la littérature ([4]) conduit à la conclusion suivante : aux fortes densités de courant, les ions hydrogène se déchargent sur une surface fortement chargée négativement, tandis qu'au voisinage du potentiel de dissolution spontanée, la surface n'est plus que faiblement chargée. On comprend alors que, pour l'étain, il n'existe qu'une seule droite de Tafel, tandis que deux droites distinctes ont été mises en évidence dans le cas

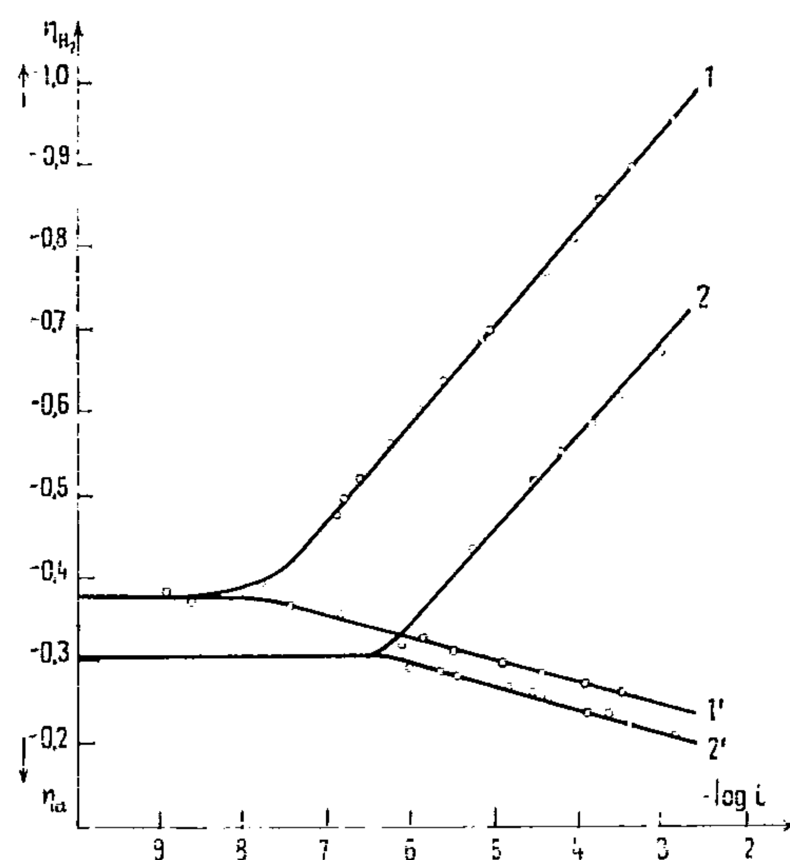


Fig. 1. — Courbes de surtension de l'hydrogène et polarisation anodique. Electrode d'étain en solution H_2SO_4 1,0 N à 25°C; préparation de la surface : 1-1' : grattage; 2-2' frottage à la poudre de verre. Potentiels en volts, rapportés à une électrode réversible d'hydrogène plongeant dans la même solution. Intensité en ampère par cm².

du plomb et dans celui du cadmium ([5]), chacune correspondant à un domaine de forte charge superficielle, l'une négative, l'autre positive.

La figure 2 reproduit les résultats relatifs à trois concentrations différentes d'acide, l'électrode dans les trois cas étant préparée de la même façon. Pour les solutions 0,1 et 1,0 N les polarisations anodiques sont identiques; l'écart entre les polarisations cathodiques n'est pas supérieur à celui qu'on constate dans une même solution pour deux électrodes différentes ayant subi le même traitement superficiel. On peut donc en conclure que de 0,1 à 1,0 N la surtension de l'hydrogène ne varie pas avec la concentration.

Ceci peut s'expliquer si l'on tient compte de l'effet de la couche double. C'est dans cette couche voisine de l'électrode que la substance considérée entre en réaction; or, d'une part, sa concentration n'est pas celle, a_H, qu'elle a au sein de la solution et, d'autre part, la différence de potentiel

affectant la vitesse de la réaction n'est pas la différence de potentiel métal-solution, mais celle métal-couche de solution contiguë à l'électrode. Dans ces conditions, l'équation de la surtension devient :

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F}\ln i + \frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{RT}{F}\ln a_H + \text{Cte},$$

où φ_1 est le potentiel à la distance minimale d'approche des ions de l'électrode, distance de l'ordre de grandeur du rayon ionique.

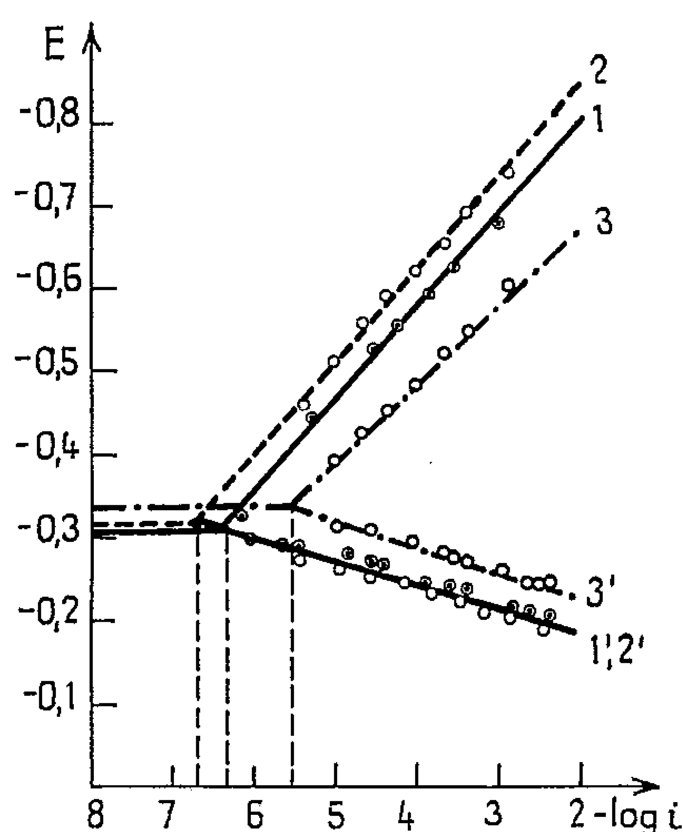


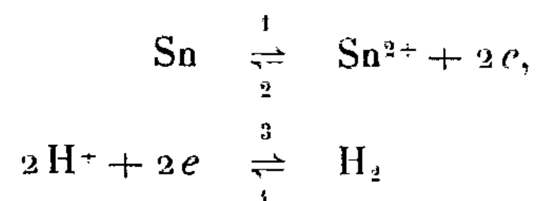
Fig. 2 — Courbes de polarisation cathodique et anodique (E - log i) de l'étain à 25° C ; solutions d'acide sulfurique : 1-1' : 1,0 N ; 2-2' : 0,1 ; 3-3' : 10,2 N ; surfaces préparées par poudres de verre. Potentiels exprimés en volts dans l'échelle de l'électrode standard d'hydrogène (en négligeant les potentiels de jonction liquide).

Or, Frumkin ([6]) a montré que, pour une surface chargée négativement, en l'absence d'adsorption sélective des anions et pour des solutions diluées :

$$\psi_1 = \frac{RT}{F}\ln a_H.$$

Par conséquent, sauf en solution fortement acide, le deuxième et le troisième terme de droite de l'équation de la surtension se compensent et η est indépendant du pH.

Des résultats ci-dessus, on peut conclure que, des quatre réactions possibles :



$$Sn \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Sn^{2+} + 2e,$$

$$2H^+ + 2e \underset{4}{\overset{3}{\rightleftharpoons}} H_2$$

ce sont les réactions 1 et 3 qui déterminent la cinétique de la corrosion de l'étain. La courbe cathodique correspond à la réduction de l'hydrogène, la courbe anodique, à l'ionisation du métal.

Dans les conditions stationnaires de corrosion ($i_k = i_a = i_c$) le point d'intersection de la droite anodique et de la droite cathodique a pour ordonnée : $E_c = \eta_k = \eta_a$.

A partir des courbes 1-1′ de la figure 1 on obtient une valeur calculée de E_c égale à — 0,377 V; alors que la valeur atteinte expérimentalement est — 0,375 V; ce qui est un très bon accord.

Les résultats relatifs à la dissolution spontanée de l'étain en solutions sulfuriques peuvent donc s'expliquer par les lois de la cinétique électrochimique appliquée à la dissolution des métaux purs en solutions acides.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) HICKLING et F. SALT, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 1940, p. 1226; 37, 1941, p. 333. — J. O'M BOCKRIS et S. IGNATOWITZ, *Ibid.*, 44, 1948, p. 519. — A. G. PECHERS-KAJA et V. V. STENDER, *Zhur. Priclad Khim*, 19, 1946, p. 1303; *Zhur Fiz. Khim.*, 24, 1950, p. 856. — M. D. ZOHLUDEV et V. V. STENDER, *Zhur. Proclad Khim.*, 31, 1958, p. 719.

(2) J. A. AMMAR et H. SABRY, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 801. — R. PIONTELLI et L. PERALDO BICELLI, *Atti. Acad. Nazl. Lincei Rend Sc. Fis. Mat. Nat.*, 27, 1959, p. 162.

(3) M. QUINTIN et G. HAGYMAS, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(4) L. I. ANTROPOV, *Soviet Electrochemistry* (*Proceeding of the fourth conference on Electrochemistry*), 1, p. 12. Consultants Bureau, New-York, 1961.

(5) Y. KOLOTYRKIN et N. BUNE, *Khur Fiz. Khim.*, 21, 1947, p. 581. — Y. KOLOTYRKIN et L. MEDVEDEVA, *Ibid.*, 25, 1951, p. 1355.

(6) A. N. FRUMKIN, *Zhur Fiz. Khim.*, 9, 1937, p. 491.

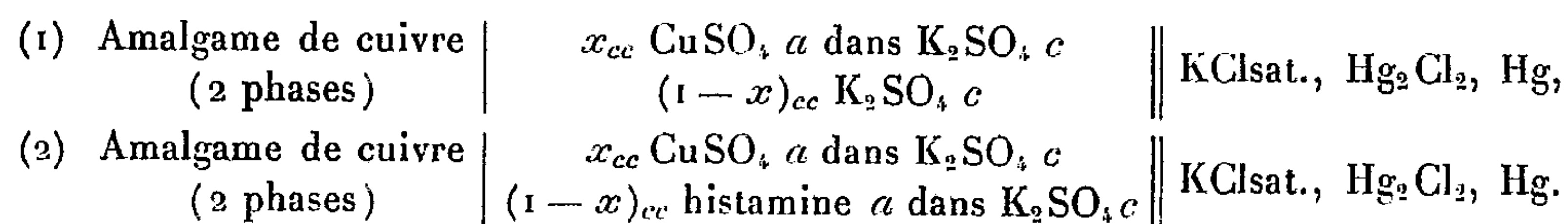
(*Laboratoire d'Électrochimie de la Faculté des Sciences, E. N. S. C. P.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des complexes cuivriques de l'histamine par la méthode des variations continues de P. Job.* Note (*) de Mme **Jacqueline Zarembowitch**, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode des variations continues permet de mettre en évidence l'existence de trois complexes cuivriques de l'histamine [$Cu(Hist)^{2+}$, $Cu(Hist)_2^{2+}$, $Cu(Hist)(OH)^{+}$], de déterminer leur charge, les constantes de formation des deux premiers ($\log k_1 = 9{,}45 \pm 0{,}05$, $\log k_2 = 15{,}96 \pm 0{,}11$), la constante d'hydrolyse relative au troisième ($pk_{II} = 7{,}1 \pm 0{,}4$), leur domaine d'existence en solution en fonction du pH et leurs proportions dans les différents mélanges étudiés $t = 36^\circ C$, $\mu = 1{,}5$ M.

Nous avons déjà mis en évidence par conductimétrie la présence en solution de deux complexes de la forme 1 : 1 et 1 : 2 entre le cuivre et l'histamine [1]. Nous allons maintenant étudier ces complexes par la méthode des variations continues de P. Job [2] en utilisant des mesures électrométriques [3].

Soient E_1 et E_2 les forces électromotrices respectives des deux chaînes :



En supposant égaux les deux potentiels de jonction liquide, il vient

$$\log(Cu^{2+}) = \log ax + \frac{E_1 - E_2}{2{,}303\,\dfrac{RT}{2F}}.$$

Si le mélange étudié ne renferme qu'un seul complexe CuA_n (A, molécule non chargée d'histamine), on en déduit

$$(CuA_n) = ax - (Cu^{2+})$$

et

$$(AH_2^{2+}) = \frac{a(1-x) - n(CuA_n)}{1 + \dfrac{k_a}{[H^+]} + \dfrac{k_a k_b}{[H^+]^2}},$$

avec

$$k_a = \frac{(AH^+)[H^+]}{(AH_2^{2+})} \qquad \text{et} \qquad k_b = \frac{(A)[H^+]^2}{(AH_2^{2+})}.$$

Les quantités ( ) représentant les concentrations et les quantités [ ] les activités.

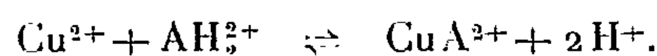
Les mesures sont faites à $36^\circ \pm 0{,}05^\circ C$, sous atmosphère d'azote. Nous étudions à différents pH plusieurs séries de solutions dans lesquelles x varie de 0,1 à 1 de 1/10e en 1/10e. La force ionique μ est maintenue constante en prenant $c \gg a$. L'histamine étant utilisée sous forme de diphos-

phate, nous avons apporté à nos calculs les corrections dues à la présence du complexe $(PO_4H_2)_2Cu$.

Les résultats obtenus montrent que :

— Pour pH < 3,1 : Le cuivre ne donne pas de complexe avec l'histamine.

— Pour $3,1 \leqq pH \leqq 5,1$: La figure 1 met en évidence l'existence d'un seul complexe de la forme 1 : 1. Supposons que celui-ci se forme d'après l'équilibre



$$Cu^{2+} + AH_2^{2+} \rightleftharpoons CuA^{2+} + 2H^+.$$

Posons

$$k'_1 = \frac{(CuA^{2+})}{(Cu^{2+})(AH_k^{2+})} \quad \text{et} \quad k_1 = \frac{(CuA)^{2+}}{(Cu^{2+})(A)},$$

il vient

$$\log k'_1 = \log k_1 + \log k_a + \log k_b + 2\,pH.$$

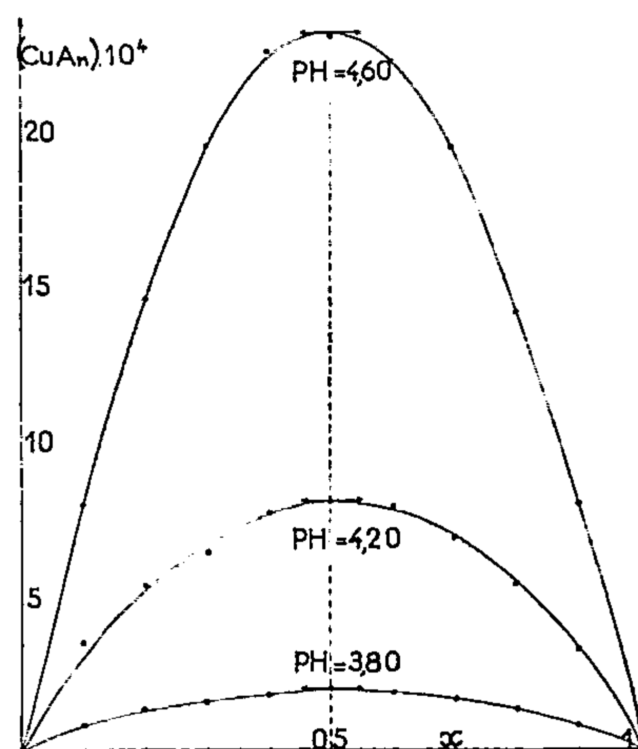


Fig. 1.

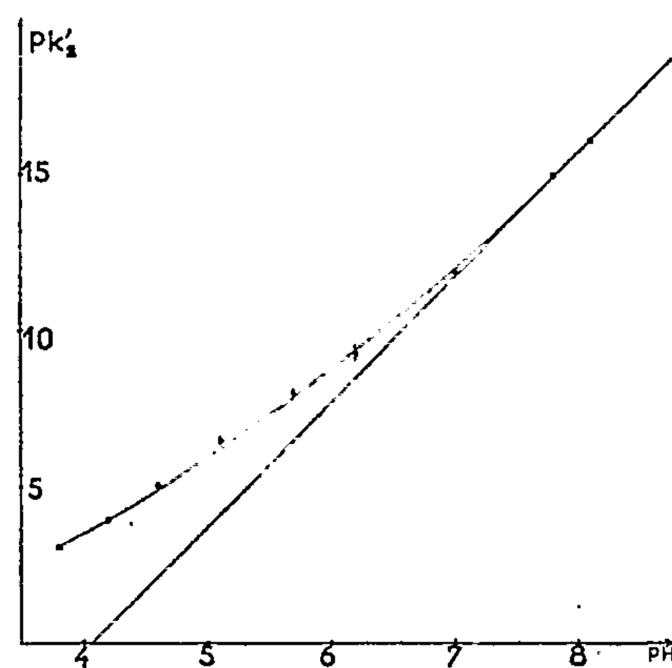


Fig. 3.

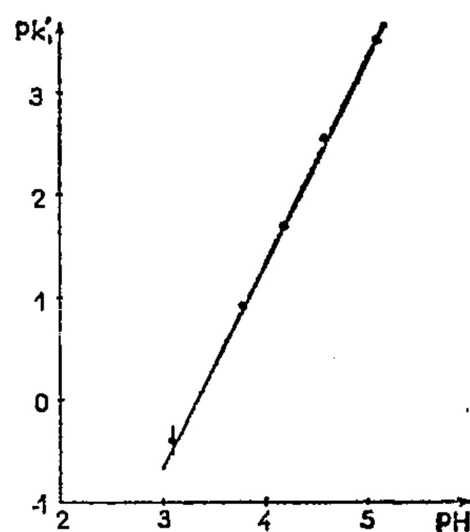
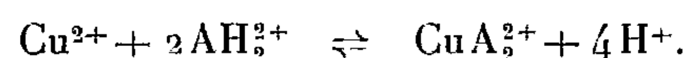


Fig. 2.

Si nous calculons k'_1 pour les différents mélanges, nous obtenons des valeurs pratiquement constantes pour un pH déterminé. D'autre part la courbe $\log k'_1 = f(\text{pH})$ est une droite de pente 2 (*fig.* 2), ce qui confirme l'hypothèse émise. On en déduit

$$\log k_1 = 9,45 \pm 0,05.$$

— Pour pH $>$ 5,1 : Les valeurs de $\log k'_1$ cessent d'être constantes dans une même série. Considérons les mélanges $x = 0{,}1$. Nous allons supposer qu'il se forme uniquement dans ces solutions un complexe de la forme 1 : 2, suivant l'équilibre



$$Cu^{2+} + 2AH_2^{2+} \rightleftharpoons CuA_2^{2+} + 4H^+.$$

Posons

$$k'_2 = \frac{(CuA_2^{2+})}{(Cu^{2+})(AH_2^{2+})^2} \quad \text{et} \quad k_2 = \frac{(CuA_2^{2+})}{(Cu^{2+})(A)^2},$$

il vient

$$\log k'_2 = \log k_2 + 2\log k_a + 2\log k_b + 4\,\mathrm{pH}.$$

Nous constatons expérimentalement que la courbe $\log k'_2 = f(\mathrm{pH})$ tend vers une droite de pente 4 pour pH $\geqq$ 7,5 (*fig.* 3). Nous en déduisons qu'au-delà de ce pH le complexe 1 : 2 existe pratiquement seul et qu'il se forme suivant l'équilibre précité. Pour 5,1 $<$ pH $<$ 7,5 : il y a coexistence des complexes 1 : 1 et 1 : 2. Les résultats précédents conduisent à

$$\log k_2 = 15{,}96 \pm 0{,}11.$$

En prolongeant la droite de pente 4 il nous est possible de connaître les valeurs réelles de $\log k'_2$ pour chaque pH inférieur à 7,5. On démontre que

$$B(1:2)^2 - (2BD + 1)(1:2) + BD^2 = 0,$$

avec

$$B = \frac{(k'_{2\,\text{réel}}\,Cu^{2+})}{\left(1 + \frac{k_a}{[H^+]} + \frac{k_a k_b}{[H^+]^2}\right)^2}$$

et

$$D = a(1-x) - \big((1:1) + (1:2)\big).$$

Cette équation du second degré permet de connaître la concentration du complexe 1 : 2, donc celle du complexe 1 : 1. Pour les différents mélanges étudiés nous avons calculé le pourcentage de ces deux complexes et du cuivre libre par rapport à *ax*. Nous avons réuni une partie des résultats obtenus dans le tableau suivant :

	x.					
pH.	0,1.	0,3.	0,5.	0,7.	0,9.	%.
3,80	8,2	4,9	3,9	2,3	0,8	(1 : 1)
	80,7	88,0	92,4	96,3	99,0	(Cu^{2+})
4,20	34,9	21,1	16,0	9,7	3,5	(1 : 1)
	57,2	73,0	80,7	89,0	96,3	(Cu^{2+})
4,60	78,8	64,5	45,8	27,6	8,8	(1 : 1)
	18,4	32,7	52,0	71,3	91,0	(Cu^{2+})
5,10	95,8	86,9	69,5	–	–	(1 : 1)
	3,6	12,2	30,0	–	–	(Cu^{2+})

pH.	x: 0,1.	0,2.	0,3.	0,4.	0,5.	%.
5,70.......	94,4	94,2	93,8	93,8	94,0	(1 : 1)
	5,4	5,5	5,5	4,2	0,2	(1 : 2)
6,20.......	66	81	84	89	-	(1 : 1)
	33	19	16	10	-	(1 : 2)
7,00.......	18	25	44	69	-	(1 : 1)
	82	75	56	31	-	(1 : 2)
7,80.......	0	6	23	61	-	(1 : 1)
	100	93	78	39	-	(1 : 2)
8,10.......	0	4	18	58	-	(1 : 1)
	100	96	82	42	-	(1 : 2)

Connaissant les concentrations des deux complexes 1 : 1 et 1 : 2, nous pouvons recalculer pour chaque pH les valeurs de $\log k'_1$ en tenant compte de l'existence de ces deux complexes. Nous constatons que la courbe $\log k'_1 = f(\mathrm{pH})$ est alors une droite jusqu'à $\mathrm{pH} \simeq 5$, droite dont les points expérimentaux s'écartent ensuite d'autant plus que le pH est plus élevé.

Cet écart peut être attribué à la présence d'un complexe 1 : 1 de la forme $CuA(OH)^+$ [(4), (5)]. Connaissant pour chaque pH supérieur à 5 les valeurs réelles de $\log k'_1$ situées sur la droite précédente, on démontre que

$$\frac{k'_1 \text{ calculé}}{k'_1 \text{ réel}} = 1 + \frac{k_{\mathrm{H}}}{[\mathrm{H}^+]}, \qquad \text{avec} \quad k_{\mathrm{H}} = \frac{(\mathrm{CuA(OH)^+})[\mathrm{H}^+]}{(\mathrm{CuA^{2+}})};$$

d'où

$$pk_{\mathrm{H}} = 7,1 \pm 0,4.$$

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) J. Zarembowitch et M. Quintin, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2015.

(2) P. Job, *Ann. Chim.*, (10), 9, 1928, p. 113.

(3) M. Quintin, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 898-913.

(4) A. E. Martell, S. Chaberek Jr., R. C. Courtney, S. Westerback et H. Hyytiainen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2, 1957, p. 3037-3041; R. C. Courtney, R. L. Gustafson, S. Chabereck Jr. et A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1, 1959, p. 519-524.

(5) R. Leberman et B. R. Rabin, *Trans. Faraday Soc.*, 441, 1959, p. 1660-1670; *Nature*, 183, 1959, p. 746-747 et 185, 1960, p. 768.

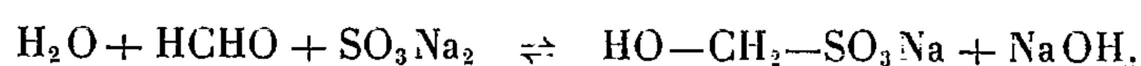
(*Laboratoire d'Électrochimie de la Faculté des Sciences, Paris.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la vitesse de déshydratation du méthylène-glycol en formaldéhyde.* Note de M. **Philippe Le Hénaff**, présentée par M. Marcel Delépine.

La vitesse de réaction des solutions aqueuses de formol avec les réactifs du groupe carbonyle est indépendante du type du réactif comme de sa concentration. Le phénomène observé correspond à la déshydratation relativement lente du méthylène-glycol en formaldéhyde, qui précède la combinaison rapide de ce dernier corps avec le réactif. L'influence du pH sur cette vitesse de déshydratation a été précisée.

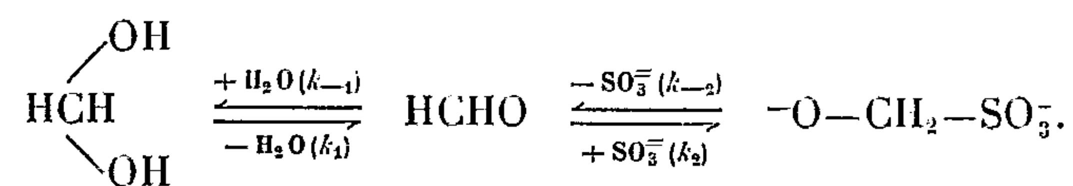
La présence dans les solutions aqueuses diluées de formol d'une forte proportion d'aldéhyde hydratée, ou méthylène-glycol, a été reconnue depuis longtemps [(1), (2)]. L'examen comparatif de ces solutions aqueuses et des solutions de formaldéhyde dans des solvants anhydres a permis d'évaluer la quantité de formadéhyde présente à température ordinare à 1/10 000 de celle de méthylène-glycol (3). La vitesse de déshydratation de ce méthylène-glycol en formaldéhyde a été étudiée par plusieurs auteurs [(4), (5)] grâce aux méthodes polarographiques. Les résultats obtenus, bien qu'assez peu précis, indiquent une vitesse faible en milieu neutre, mais fortement accélérée par les ions OH^-.

Nous avons été amené à supposer que la lenteur de cette déshydratation pouvait expliquer l'exception au princpe de microréversibilité observée dans l'étude des vitesses de formation et de destruction du dérivé bisulfitique du formol en milieu légèrement alcalin. Skrabal (6) avait déjà noté que la vitesse de réaction entre sulfite de sodium et formaldéhyde est plus lente que celle qu'on calcule à partir de la vitesse de destruction du dérivé bisulfitique et de la constante d'équilibre de la réaction



$$H_2O + HCHO + SO_3Na_2 \rightleftharpoons HO-CH_2-SO_3Na + NaOH.$$

Nous avons pensé que cette anomalie pouvait provenir de la déshydratation du méthylène-glycol en formaldéhyde, préalable peut-être nécessaire à la combinaison avec le sulfite. La réaction de formation de dérivé bisulfitique s'écrirait alors :



$$HCH\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \underset{-H_2O\,(k_1)}{\overset{+H_2O\,(k_{-1})}{\rightleftharpoons}} HCHO \underset{+SO_3^=\,(k_2)}{\overset{-SO_3^=\,(k_{-2})}{\rightleftharpoons}} {}^-O-CH_2-SO_3^-.$$

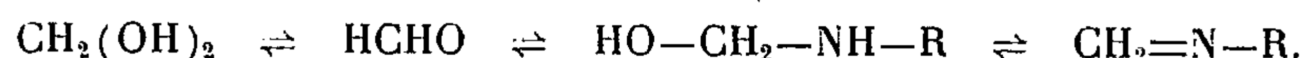
La quantité d'intermédiaire HCHO étant très petite, la vitesse globale de la réaction sera

$$V = k(\text{HCHO}), \qquad \text{avec} \quad k = k_1\left(\frac{1}{1+\dfrac{k_{-1}}{k_2 . SO_3^=}}\right).$$

Si la vitesse de la deuxième réaction est beaucoup plus grande que la vitesse d'hydratation du formaldéhyde, la vitesse globale deviendra indépendante de la concentration du sulfite et égalera la vitesse de déshydratation du méthylène-glycol.

Les expériences faites en mesurant la vitesse d'apparition de la soude caustique formée durant la réaction montrent que cette vitesse est indépendante de la concentration du sulfite et se conforme à une loi du premier ordre. Il en résulte que le phénomène mesuré correspond bien à la vitesse de déshydratation du méthylène-glycol, le sulfite captant très rapidement le formaldéhyde déshydraté.

Une excellente confirmation de ces résultats a été fournie par l'étude de la réaction du formol avec les chlorhydrates d'hydroxylamine, d'hydrazine, de phénylhydrazine et de semicarbazide. Dans tous ces cas, on observe en effet la même vitesse de réaction bien que celle du sulfite de sodium soit cependant supérieure de 8 % environ à celle des divers réactifs aminés. Ceci s'explique probablement par la complexité de ces dernières réactions qui nécessitent une étape supplémentaire de déshydratation du dérivé hydroxyméthylé tout d'abord formé, conformément au schéma



$$CH_2(OH)_2 \rightleftharpoons HCHO \rightleftharpoons HO-CH_2-NH-R \rightleftharpoons CH_2=N-R.$$

Cette vitesse globale de déshydratation demeure constante de pH 3 à 8 tandis qu'au-dessus de pH 8, elle est modifiée par une réaction catalysée par les ions OH^-, et, au-dessous de pH 3, par une réaction due aux ions H^+. A 20°, les valeurs correspondant à ces trois modes de réaction sont les suivantes :

$$k_{H_2O} = 4,5.10^{-3}\,s^{-1}; \quad k_{OH} = 7,7.10^2\,l.m^{-1}.s^{-1}; \quad k_H = 2,0\,l.m^{-1}.s^{-1}.$$

L'influence de la force ionique est assez faible en milieu neutre, la vitesse de déshydratation baissant de 25 % lorsque la concentration en chlorure de sodium passe de 0 à 1 M. L'énergie d'activation de la réaction non catalysée est de 14,8 kcal.

L'extrême rapidité de la réaction entre le formaldéhyde déshydraté et les divers réactifs étudiés nous a empêché de mesurer expérimentalement sa vitesse. Dans le cas du sulfite, le calcul indique pour le rapport k_{-1}/k_2 la valeur $1,3.10^{-6}\,m.l^{-1}$.

Cette étude montre donc que les mesures de vitesse et d'équilibre faites par Skrabal n'autorisent pas à infirmer le principe de microréversibilité dans le cas de la réaction du sulfite sur le formol. De plus, elle permet d'admettre que le méthylène-glycol ne réagit avec les divers réactifs étudiés qu'après s'être transformé par déshydratation en formaldéhyde, ce qui fixe le mécanisme de ces réactions. Ces résultats expliquent également certaines anomalies observées par Lindquist dans le dosage du formol par l'hydroxylamine.

(1) S. A. Schou, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 690; *J. Chim. Phys.*, 26, 1929, p. 69-90.
(2) J. Walker, *Formaldéhyde*, Reinhold Publishing, New-York, 1944.
(3) R. Bieber et G. Trumpler, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 1860-1865.
(4) R. Brdicka, *Z. Electrochem.*, 59, 1955, p. 787-792.
(5) N. Lindquist, *Acta Chim. Scand.*, 9, 1955, p. 867-892 et 1127-1142.
(6) A. Skrabal, *Monatsch.*, 69, 1936, p. 11-41.

(*Conservatoire National des Arts et Métiers, Chimie tinctoriale, Paris.*)

COUCHES MINCES. — *Étude qualitative de l'évaporation d'un mélange* Ni + Cr. Note (*) de MM. Jean Vaumoron et Antoine Colombani, présentée par M. Gustave Ribaud.

Cette étude est destinée à préciser des conditions opératoires satisfaisantes pour l'examen en diffraction (électrons à 50 kV) d'une couche mince de Ni + Cr au cours de sa formation.

Tous les dépôts sont effectués sur une couche de carbone de 100 Å, vérifiée amorphe au microscope électronique. Cette couche est obtenue par évaporation entre pointes de carbone ([1]). Elle est déposée sur une membrane de collodion portée par une grille en cuivre standard de microscopie. Le collodion est ensuite dissous, la membrane de carbone se trouve alors en contact avec la grille et prête à l'utilisation. Pour le recuit, l'ensemble grille, membrane de carbone et couche mince métallique est placé dans un four porte-objet à l'intérieur du diffractographe permettant le chauffage jusqu'à 800° et l'observation simultanée.

Les premières observations ont été faites sur une couche déposée dans un évaporateur annexe. La pression était de 10^{-4} mm de mercure, le creuset d'évaporation en alumine et l'évaporation arrêtée lorsque la moitié du métal reste encore dans le creuset. Cette évaporation donne donc un mélange des différents métaux, alliages ou solutions solides, qu'on peut obtenir au début de l'évaporation.

Lorsqu'on examine cette couche, au diffractographe, les quelques raies qui y apparaissent sont extrêmement floues et ne peuvent pas être interprétées avec suffisamment de précision.

On est donc obligé de recuire l'ensemble sous vide pour obtenir une recristallisation des divers éléments. La température minimale pour l'observation de raies repérables est de 600°C. On observe alors des raies floues de chrome et d'oxyde de chrome et des raies nettes de nickel. La même préparation, mise à l'air pendant une semaine, présente des raies fines d'oxyde de chrome Cr_2O_3 qui se superposent aux raies floues d'oxyde obtenues précédemment. Elles ne se forment pas quand la couche n'a pas été recuite, même après un vieillissement à l'air de deux mois.

On a donc sur la couche examinée, du nickel et du chrome avec de l'oxyde de chrome qui se forme ou recristallise pendant le recuit.

D'autre part, pour pouvoir observer le chrome en diffraction, celui-ci doit être porté à 600°C avant d'obtenir des raies suffisamment nettes.

Évaporation du chrome. — Nous avons donc été conduits à étudier le chrome en couches minces pour déterminer les valeurs des différents paramètres qui influent sur sa recristallisation : 1° vitesse d'évaporation; 2° recuit des couches après dépôt; 3° température du support au moment de l'évaporation.

Les lames dont nous parlerons maintenant ont été déposées dans l'enceinte même du diffractographe par évaporation thermique. Le chrome s'évapore aussitôt après fusion à 1300°C environ. Il est très difficile de l'éva-

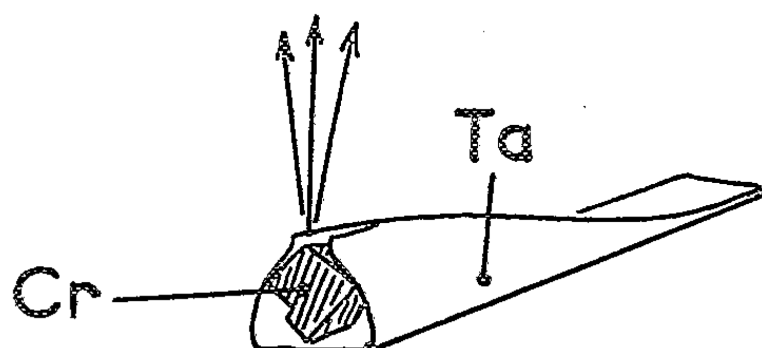


Fig. 1.

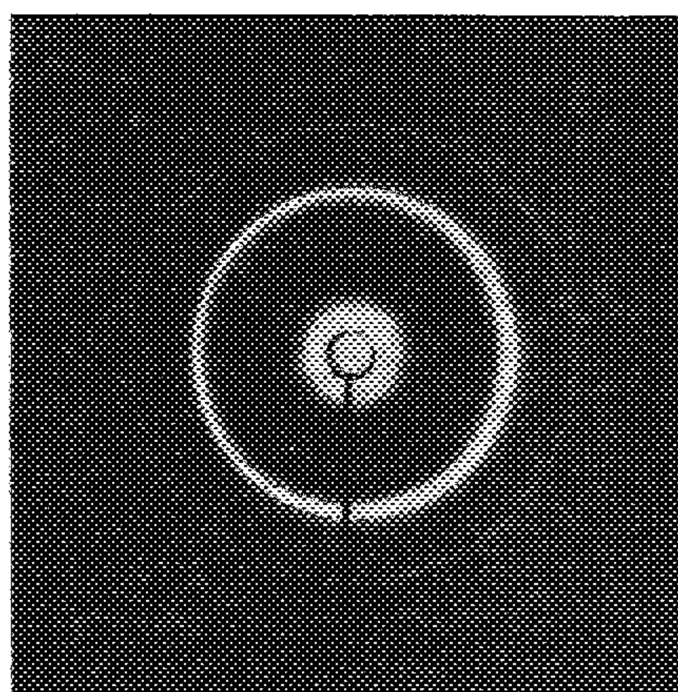


Fig. 2. — Chrome flashé sur support à 450°C.

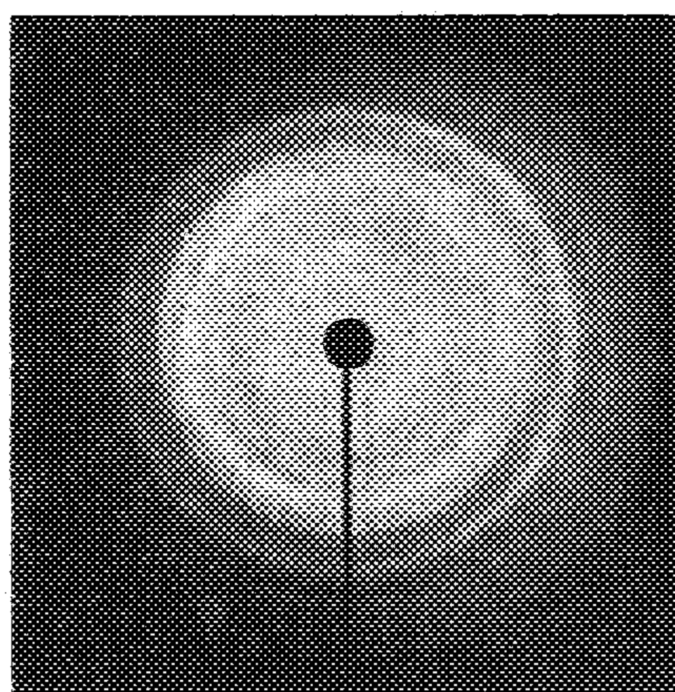


Fig. 3. — Mélange Ni + Cr (5e seconde).

porer à partir d'une coupelle [2], car le contact thermique est très mauvais. Nous avons donc, pour une première série d'expériences, utilisé un creuset en tantale formé d'une feuille refermée autour d'un petit morceau de chrome comme le montre la figure 1.

Les évaporations se font dans une partie de l'appareil ou il est impossible de voir le creuset. Nous avons donc dû nous contenter de repérer le courant de chauffage lors d'une évaporation faite à partir du même creuset dans une cloche en verre. Nous avons utilisé trois allures de chauffe pour déterminer les températures de cristallisation nette :

— « flashé » : évaporation dans un temps inférieur à 0,5 s;
— évaporation en 1 à 2 s;
— évaporation en 10 s.

Le carbone donne des anneaux de diffraction très flous qui peuvent masquer le chrome lorsque la cristallisation n'est pas assez poussée, c'est ce qui correspond à « rien » dans le tableau suivant qui résume les résultats obtenus :

Chrome.	T. A. (20° C).	100° C.	150° C.	450° C.
« Flashé »	Flou	Lisible	Net	Très net (*fig.* 2)
1-2 s	Rien	Flou	Flou	Net
10 s	»	Rien	»	»

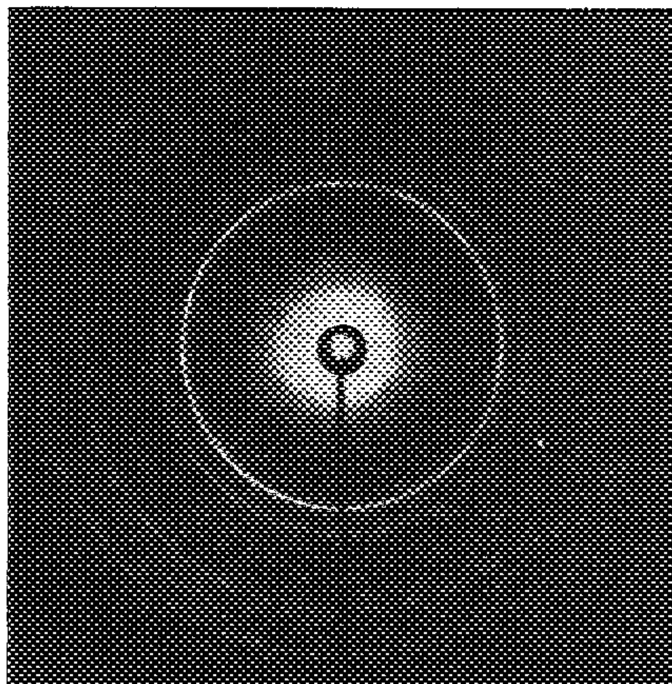


Fig. 4. — Nickel pur obtenu à partir d'un creuset où l'on évapore 2 g de « nichrome ». Le creuset est démasqué 5 s après évaporation de la moitié de la substance.

Le recuit à 600°C après dépôt n'apporte pas de modification sensible à la structure.

On voit donc que, quel que soit le temps d'évaporation, les raies du chrome sont nettes si le support est au-dessus de 450°C pendant l'évaporation. Elles permettent la détermination du chrome s'il est présent. L'oxyde de chrome apparaît dans le cas où le temps d'évaporation est supérieur à 1 à 2 s sous une pression de 10^{-4} mm de mercure.

Les temps d'évaporation à partir d'un creuset en alumine sont beaucoup plus longs, soit au minimum 10 s dans nos conditions expérimentales. En raison de l'inertie thermique du creuset, il est impossible de procéder à un chauffage rapide. Les résultats sont analogues à ceux obtenus à partir d'un creuset en tantale dans les mêmes temps de chauffage.

Évaporation d'un mélange Ni + Cr. — Il est donc possible d'évaporer un mélange de nickel et de chrome dans l'enceinte même du diffracteur, car le nickel cristallise plus facilement que le chrome. Les évaporations sont faites à partir d'un creuset en Al_2O_3, analogue à ceux employés dans les évaporateurs classiques mais de dimensions assez réduites pour être logé dans l'enceinte du diffracteur, et chauffé par un enroulement de tungstène. Des échantillons ont été prélevés pendant un temps de 1 s environ conduisant à des épaisseurs comprises entre 400 et 1000 Å. On observe le dépôt ou la formation successive des corps suivants, le support étant toujours maintenu à 400°C. La quantité de nickel-chrome évaporée est de 0,2 g.

	Cr.	Cr_2O_3.	Ni.
1re seconde..................	+	—	—
2e seconde....................	+	+	—
De 3 à 20 s (*fig.* 3)...........	+	+	+
De 20 à 25 s.................	Faible	Faible	+

Quand on opère sur des quantités de matière plus grandes (2 g) dans le même creuset, le phénomène d'évaporation fractionnée est encore plus visible :

	Cr.	Cr_2O_3.	Ni.
1re seconde..................	+	—	—
2e seconde....................	+	+	—
20e seconde..................	Faible	Faible	+
25e seconde..................	—	—	+

A ce moment, la moitié du corps à évaporer subsiste encore dans le creuset, c'est du nickel pratiquement pur comme le montrent des évaporations ultérieures.

En conclusion, dans l'évaporation d'un « nichrome », c'est le chrome qui s'évapore le premier, en partie sous forme d'oxyde. Pratiquement le chrome est totalement évaporé alors que le nickel ne l'est qu'à moitié (*fig.* 4).

(*) Séance du 11 février 1963.

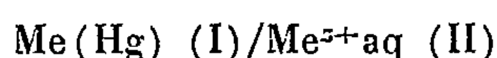
(1) BRADLEY, *J. Appl. Phys.*, 5, n° 3, 1954, p. 96.

(2) G. RANC, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Rapport C. E. A. n° 1117.

(*Laboratoire des Couches minces, Faculté des Sciences, Mont-Saint-Aignan, Rouen.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence d'ions non électroactifs sur la chaleur de Peltier électrolytique.* Note (*) de M. **Yves Thouvenin**, présentée par M. Maurice Roy.

La thermodynamique des processus irréversibles, appliquée à une électrode schématisée :


$Me(Hg)\ (I)/Me^{z+}aq\ (II)$

nous a permis ([1]) d'établir l'expression mathématique de la chaleur molaire de Peltier électrolytique stationnaire $\Pi^{I/II}_{Me^{z+}}$:

$$(1)\qquad \Pi^{I/II}_{Me^{z+}} = z\mathcal{F}T\frac{d\Delta\varphi^{0}_{Me^{z+}}}{dT} - RT\left[\ln\frac{m^{I}\gamma^{I}}{m^{II}\gamma^{II}} + T\frac{d}{dT}\left(\ln\frac{\gamma^{I}}{\gamma^{II}}\right)\right] + Q^{*I}_{Me^{z+}} - Q^{*II}_{Me^{z+}},$$

m^{I} et m^{II}, molalités de l'ion électroactif Me^{z+} dans les phases I et II;

γ^{I} et γ^{II}, coefficients d'activité de l'ion électroactif dans les phases I et II;

$Q^{*I}_{Me^{z+}}$ et $Q^{*II}_{Me^{z+}}$, chaleurs molaires de transport de l'ion électroactif dans les phases I et II;

$d\Delta\varphi^{0}_{Me^{z+}}/dT$, coefficient de température absolu du potentiel standard de l'électrode d'amalgame considérée, soit la somme du coefficient de température isotherme du potentiel standard (donné par la littérature) et du coefficient de température absolu de l'électrode standard à hydrogène [calculé ([2])].

La figure montre les variations, à 30°C, de la chaleur molaire de Peltier électrolytique, déterminée par microcalorimétrie différentielle Calvet ([3]), en fonction de log m^{I}, pour toutes les électrodes décrites dans le tableau ci-dessous.

	Électrodes (solution à force ionique constante : 1,5M).	Y.
(I*a*)	$Zn(Hg)/ZnSO_4\ 0{,}0025\,M + Na_2SO_4\ 0{,}5\,M$	−2,336
(I*b*)	$Zn(Hg)/ZnSO_4\ 0{,}0025\,M + K_2SO_4\ 0{,}5\,M$	
(I*c*)	$Zn(Hg)/ZnSO_4\ 0{,}0025\,M + MgSO_4\ 0{,}375\,M$	
(II)	$Zn(Hg)/Zn(ClO_4)_2\ 0{,}0025\,M + NaClO_4\ 1{,}5$	−3,924
(III*a*)	$Zn(Hg)/ZnCl_2\ 0{,}0025\,M + BaCl_2\,M$	−4,429
(III*b*)	$Zn(Hg)/ZnCl_2\ 0{,}0025\,M + NaCl\ 1{,}5\,M$	−6,074
(III*c*)	$Zn(Hg)/ZnCl_2\ 0{,}0025\,M + KCl\ 1{,}5\,M$	−6,074
(IV)	$Zn(Hg)/Zn(CH_3COO)_2\ 0{,}0025\,M + NaCH_3COO\ 1{,}5\,M$	−7,964
(V)	$Cd(Hg)/CdSO_4\ 0{,}0025\,M + Na_2SO_4\ 0{,}5\,M$	−2,142

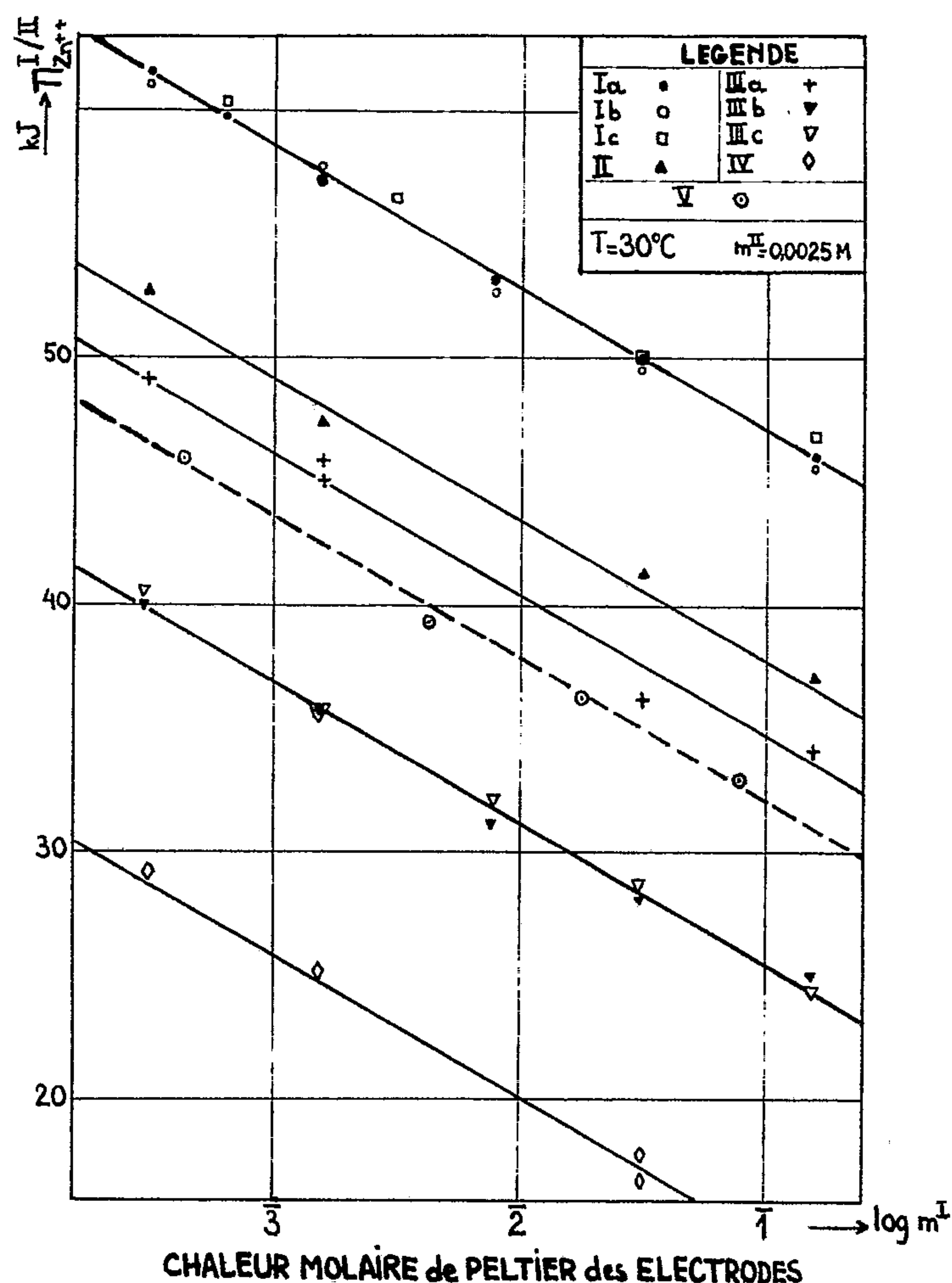
On déduit de la théorie de Helfand et Kirkwood ([4]) que la chaleur de transport de l'ion électroactif est indépendante de sa concentration en présence d'un électrolyte support. On tire donc de l'équation (1)

$$(2)\qquad \frac{d\Pi^{I/II}_{M^{z+}}}{d\log m^{I}} = -2{,}3RT = -5{,}8\,kJ/\text{unité logarithmique à }30^{\circ}C.$$

Dans tous les cas, la pente des droites expérimentales obtenues est précisément la pente théorique.

L'ordre de grandeur des chaleurs molaires de transport est de 500 à 1 000 cal. Par suite, on peut admettre, en première approximation, que la différence $(Q^{*I}_{Me^{z+}} = Q^{*II}_{Me^{z+}})$ est négligeable devant $\Pi^{I/II}_{Me^{z+}}$. La tension d'une électrode d'amalgame est donnée par

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 - \frac{2,3\,RT}{z\mathcal{F}} \log \frac{m^{II}\gamma^{II}}{m^{I}\gamma^{I}}. \tag{3}$$



CHALEUR MOLAIRE de PELTIER des ELECTRODES

Le potentiel standard $\Delta\varphi^0$ a été déterminé en choisissant, conventionnellement, pour état standard l'amalgame saturé à deux phases. De plus, dans le domaine des concentrations utilisées, γ^{I} est constant puisque le potentiel de nos électrodes d'amalgame varie linéairement avec $\log m^{I}$ jusqu'à la saturation. Au-delà de la saturation, le potentiel ne varie plus avec la concentration de l'amalgame. Si m^{I} est la solubilité du métal

dans le mercure, et si γ_s^{I} est le coefficient d'activité du métal de l'amalgame de concentration m_s^{I}, il découle de ce qui précède que

$$m_s^{\text{I}}\gamma^{\text{I}} = m_s^{\text{I}}\gamma_s^{\text{I}} = 1, \tag{4}$$

$$\gamma^{\text{I}} = \gamma_s^{\text{I}} = \frac{1}{m_s^{\text{I}}}, \tag{5}$$

En tenant compte des remarques précédentes, on calcule, à partir de l'équation (1), l'expression

$$\text{Y} = \log\gamma^{\text{II}} + \text{T}\,\frac{d}{d\text{T}}(\log\gamma^{\text{II}}).$$

Nous avons porté dans la dernière colonne du tableau les valeurs, à 30°C, de l'expression Y pour les différentes électrodes étudiées.

On constate que pour les électrodes (I*a*) et (V), les valeurs de Y sont pratiquement égales, ce qu'on prévoyait. En effet, les coefficients d'activité moyens des solutions de sulfate de zinc et de cadmium sont égaux jusqu'à des forces ioniques de 3 M. Par conséquent, les coefficients d'activité ioniques $\gamma_{\text{Zn}^{++}}^{\text{II}}$ et $\gamma_{\text{Cd}^{++}}^{\text{II}}$, en milieu sulfate, sont vraisemblablement égaux.

L'expression Y varie, selon les électrodes, dans des limites importantes qui peuvent surprendre au premier abord. Toutefois, il est important de noter que l'expérience conduit à penser que l'influence d'impuretés dans les solutions ne peut être envisagée et permet d'exclure la possibilité d'une manifestation de l'adsorption spécifique. Enfin, l'erreur sur l'évaluation du coefficient de température absolu de l'électrode à hydrogène n'introduirait qu'une erreur systématique constante sur l'ensemble des résultats et ne pourrait donc modifier les écarts constatés.

En conclusion, l'influence des ions non électroactifs s'explique vraisemblablement par la modification du coefficient d'activité de l'espèce active.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) Y. THOUVENIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 674.
(2) A. J. DE BÉTHUNE, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 829.
(3) Y. THOUVENIN et M. BONNEMAY, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 256.
(4) E. HELFAND et J. G. KIRKWOOD, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 136.

(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination de l'échelle des* pO^{2-} *en milieu de carbonates fondus.* Note (*) de MM. **Jacques Dubois** et **René Buvet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la réaction électrochimique d'oxydation de l'anion carbonate CO_3^{2-} a permis de définir une échelle de pO^{2-} dans un milieu constitué par un mélange de carbonates alcalins fondus. Cette donnée apparaît indispensable à l'interprétation des réactions chimiques et électrochimiques dans un tel milieu, en particulier de celles mettant en jeu l'oxydation ou la réduction des réactifs intervenant dans le fonctionnement des piles à combustible.

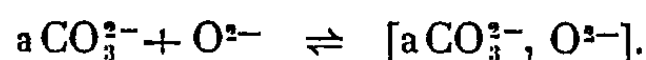
On sait que dans l'eau les réactions d'échange de protons avec le solvant définissent une échelle d'acidité limitée à des pH variant de 0 à 14. Dans des solvants constitués par des sels fondus comportant un anion oxygéné (carbonates, nitrates, sulfates, etc.), la définition des réactions acide-base doit être établie en considérant l'échange de la particule O^{2-} [(1), (2), (3)] susceptible d'être fournie par le solvant. L'échelle des pO^{2-} ($pO^{2-} = -\log|O^{2-}|$) se trouve alors limitée par les réactions d'échange de O^{2-} avec le solvant lui-même.

Une étude électrochimique dans un mélange eutectique de carbonates alcalins fondus nous a permis d'en définir l'échelle d'acidité. Les limites de celle-ci traduisent le fait que CO_3^{2-} peut être considéré comme donneur de O^{2-} (base) dans l'équilibre de dissociation



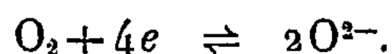
$$(1)\qquad CO_3^{2-} \rightleftharpoons CO_2\nearrow + O^{2-}$$

et comme accepteur de O^{2-} (acide) dans la réaction de solvatation de cette particule :



$$a\,CO_3^{2-} + O^{2-} \rightleftharpoons [a\,CO_3^{2-}, O^{2-}].$$

D'une façon générale les réactions d'échange d'électrons avec des donneurs ou des accepteurs de O^{2-} ou avec la particule O^{2-} elle-même, auront lieu à des potentiels dépendant du pO^{2-} du milieu. Pour de telles réactions on pourra tracer un diagramme potentiel/pO^{2-}. La méthode la plus immédiate de détermination de l'échelle de pO^{2-} serait l'étude du potentiel d'électrode à courant nul correspondant à l'équilibre



$$O_2 + 4e \rightleftharpoons 2\,O^{2-}.$$

Les conditions de réduction de l'oxygène étant *a priori* mal connues dans le milieu étudié nous avons préféré analyser la variation du potentiel d'électrode à courant faible correspondant à l'oxydation de O^{2-}. Ce faisant nous avons postulé que les conditions locales de pO^{2-} à l'électrode restaient identiques dans tous les cas, pour les densités de courant utilisées, à celles au sein du bain fondu. La méthode employée se ramène donc à une potentiométrie à intensité constante (4).

. Le solvant utilisé était le mélange eutectique ternaire de $Li_2CO_3/Na_2CO_3/K_2CO_3$ en proportions moléculaires 4/3/3 au point de fusion de 397°C ([5]). La méthode potentiostatique utilisant un montage à trois électrodes a permis le tracé des courbes intensité-potentiel pour la réaction étudiée à une électrode solide. On imposait une variation linéaire dans le temps du potentiel de l'électrode, suffisamment lente (1 V/h) à l'aide d'un potentiostat « Tacussel PRT 500 ». Un milliampèremètre couplé à

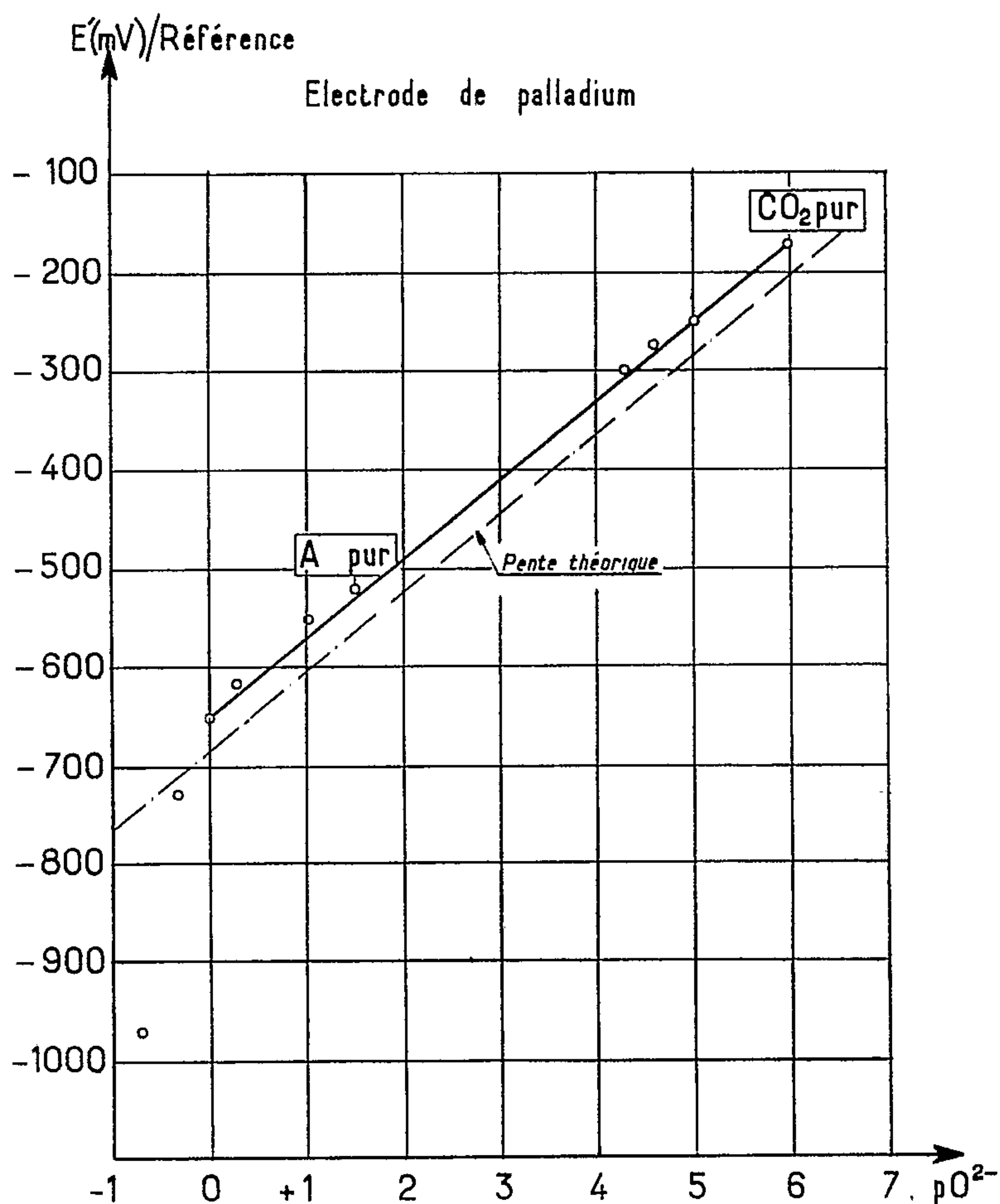


Fig. 1. — Diagramme E'/pO^{2-}, relatif à l'oxydation du bain à une électrode de palladium.

un suiveur de spot permettait l'enregistrement de l'intensité du courant d'électrolyse en fonction du potentiel.

L'électrode indicatrice fixe était constituée par un fil de 0,5 mm de diamètre plongeant dans le bain sur une profondeur de 15 mm. Pour l'analyse de l'échelle des pO^{2-}, le potentiel E' correspondant à l'intensité de 1,5 mA était lu sur les courbes intensité-potentiel. Un creuset en alliage or-palladium (à 20 % de palladium) contenant le mélange fondu constituait la contre-électrode. L'électrode de référence était un tube de porce-

laine « Pythagoras » renfermant des ions Ag^+ en milieu sulfate fondu, dans lequel plongeait un fil d'argent ([6]). La température de travail a été fixée à 550°C, le bain étant fondu sous atmosphère gazeuse variable : CO_2 pur, argon pur ou mélange de ces gaz.

En milieu acide le pO^{2-} était fixé par l'intermédiaire d'une pression partielle de CO_2 maintenue au-dessus du bain entre 0,02 et 1 atm. La réaction (1) permet d'écrire dans ce cas :

$$pO^{2-} = \log P_{CO_2} + Cte.$$

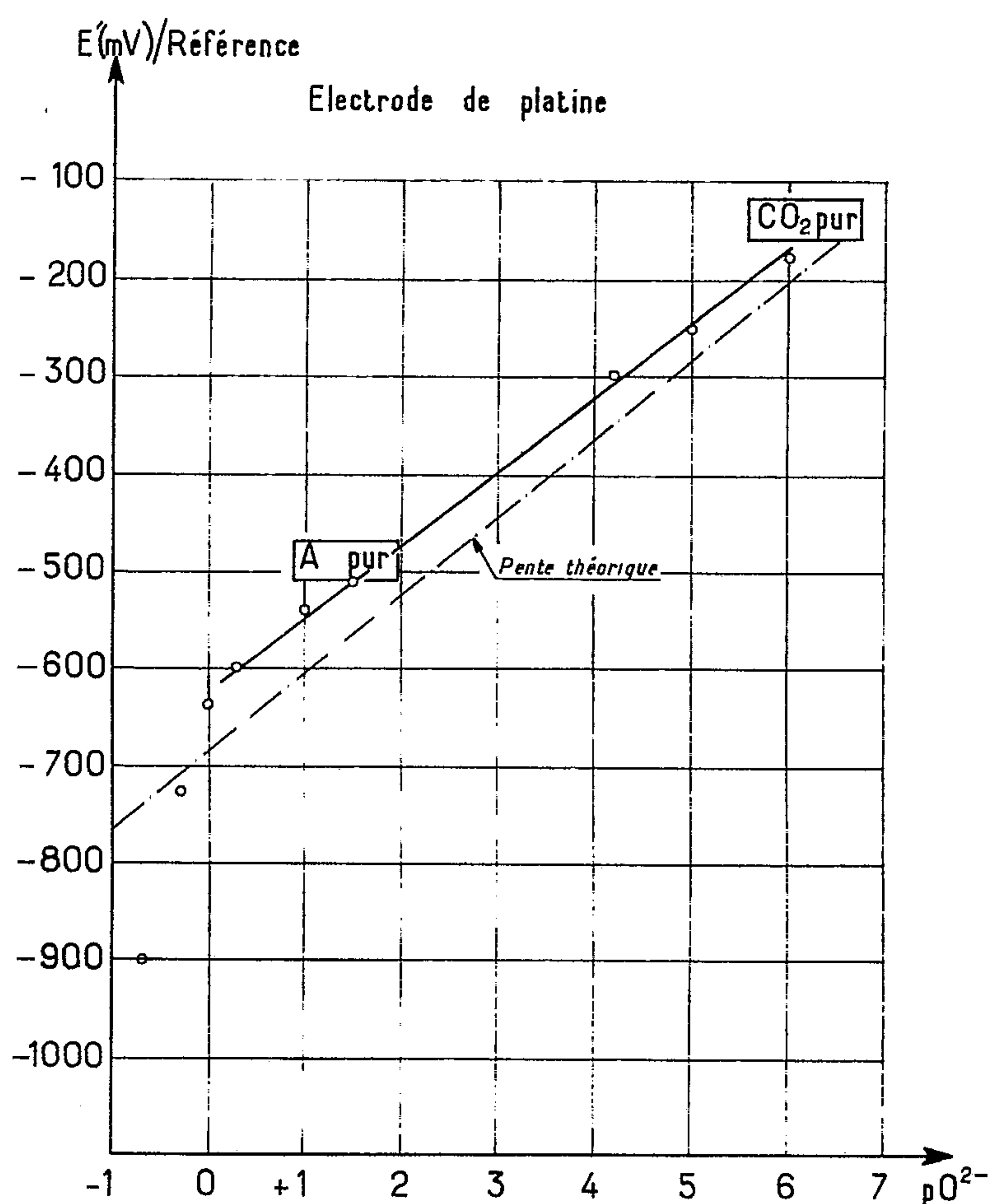


Fig. 2. — Diagramme E'/pO^{2-}, relatif à l'oxydation du bain à une électrode de platine.

Sous CO_2 pur, le pO^{2-} du bain a la valeur p_1 la plus élevée possible sous la pression totale atmosphérique. Par ailleurs une dilution de CO_2 de 1/10 fait varier le pO^{2-} de 1 unité.

En milieu basique le pO^{2-} était fixé par introduction dans le bain d'ions O^{2-} à l'aide de LiOH. Cette introduction s'accompagne d'un dégagement de H_2O, peu soluble dans le bain, laissant en solution Li_2O. En

postulant que cet oxyde est une base forte dans notre milieu, le pO^{2-} prend alors la valeur

$$pO^{2-} = -\log \frac{C}{2}, \qquad (2)$$

C étant la concentration molaire totale de LiOH ajoutée.

Les résultats obtenus sont pratiquement identiques pour des électrodes de palladium et de platine. En milieu acide d'une part, en milieu basique d'autre part on obtient pour chaque électrode (*fig.* 1 et 2) deux segments de droite E'/pO^{2-} de pentes voisines de la pente théorique correspondant à un échange de 2 électrons soit + 0,082 V/unité de pO^{2-}. Les segments obtenus en milieu basique peuvent être gradués directement en pO^{2-} selon (2). Aux $pO^{2-} < 0$ la loi linéaire n'est plus suivie du fait des écarts à l'idéalité. Pour les segments correspondant aux milieux acides nous avons postulé que la relation E'/pO^{2-} restait linéaire aux potentiels intermédiaires. Le raccordement des deux segments sur une même droite définit ainsi une valeur de p_1 voisine de 6.

Une étude analogue conduite sur électrode d'or a donné des résultats différents. Les résultats, voisins des précédents en milieu basique, donnent pour le segment de droite obtenu en milieu acide une pente sensiblement moitié de la pente théorique. Ceci peut être interprété par une oxydation de l'or intervenant avant celle de CO_3^{2-} pour les seuls milieux acides.

La connaissance de l'échelle des pO^{2-} apparaît comme indispensable préliminairement à toute étude chimique et électrochimique dans le milieu envisagé. En particulier elle nous a permis d'interpréter la nécessité d'introduire du CO_2 en même temps que l'oxygène à l'électrode à comburant d'une pile à combustible haute température à électrolyte carbonate fondu.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) H. Lux, *Z. Elektrochem.*, 45, 1939, p. 303.
(2) R. Buvet, *Conférence S. F. E.*, 17 octobre 1962.
(3) G. Delarue, Communication privée (sous presse).
(4) G. Charlot, J. Badoz-Lambling et B. Tremillon, *Réactions Électrochimiques*, Masson, Paris, 1959, p. 168.
(5) G. J. Janz et M. R. Lorenz, *J. Chem. Engng.*, 6, n° 3, 1961, p. 321.
(6) G. Danner et M. Rey, *Electrochim. Acta*, 4, 1961, p. 274-287.

(*Direction des Études et Recherches d'Électricité de France, Centre d'Essais de Fontenay, Clamart, Seine.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de la tension anodique sur la structure fine des surfaces d'aluminium polies électrolytiquement.* Note de Mlle **Yvette Didier** et M. **Michel Froment**, présentée par M. Jean Wyart.

Examen en microscopie électronique de la structure fine des surfaces d'aluminium polies électrolytiquement dans des mélanges de perchlorate de magnésium et d'alcool éthylique. Les auteurs trouvent que l'espacement des lignes parallèles, mesuré sur des répliques d'oxyde, est une fonction linéaire croissante de la tension anodique relevée au cours de la dissolution de l'aluminium.

L'observation au microscope électronique des répliques de surfaces d'aluminium polies électrolytiquement fait apparaître souvent une structure fine dont l'aspect est étroitement lié à l'orientation cristalline des grains. Il est bien établi que les sillons régulièrement espacés ou le marquage globulaire observés sur les répliques, ne révèlent pas une sous-structure de l'aluminium, mais correspondent plutôt à une anisotropie de la vitesse de dissolution anodique du métal, fonction de l'orientation cristalline [(1), (2)]. Avec des solutions à base d'acide perchlorique ou phosphorique N. C. Welsh (3) a montré que l'espacement des sillons était une fonction croissante de la tension appliquée aux bornes de la cellule de polissage électrolytique. Malheureusement de telles mesures n'ont pas été rattachées aux tensions anodiques déterminées au cours de chaque électrolyse; le relevé de la tension appliquée est insuffisant car cette dernière comprend, entre autres, une chute de tension d'origine ohmique dont l'importance dépend essentiellement de la résistivité de l'électrolyte et de la densité de courant (4).

Pour préciser l'influence de la tension anodique sur la structure fine des surfaces d'aluminium, nous avons choisi comme électrolytes des mélanges de perchlorate de magnésium et d'alcool éthylique; les surfaces d'aluminium polies dans ces solutions présentent une structure fine analogue à celle observée avec des électrolytes à base d'acide perchlorique (5). D'autre part, le polissage électrolytique de l'aluminium se produit dans une gamme étendue de concentrations en perchlorate de magnésium et n'est pas affecté par le vieillissement de la solution.

Les électrodes d'aluminium raffiné (99,98 %) présentent une surface de 3 cm^2 en contact avec l'électrolyte; elles sont placées dans des conditions géométriques reproductibles, au centre d'une cellule d'électrolyse qui contient 2,5 l de solution maintenue à 22°C; à chaque expérience nous dissolvons une épaisseur d'aluminium de 50 μ. Au cours de l'électrolyse un capillaire de Luggin est disposé contre la surface d'aluminium et nous mesurons, à l'aide d'un voltmètre électronique, la tension anodique U_a par rapport à une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium. Dès la fin de l'électrolyse nous procédons à l'oxydation anodique de la

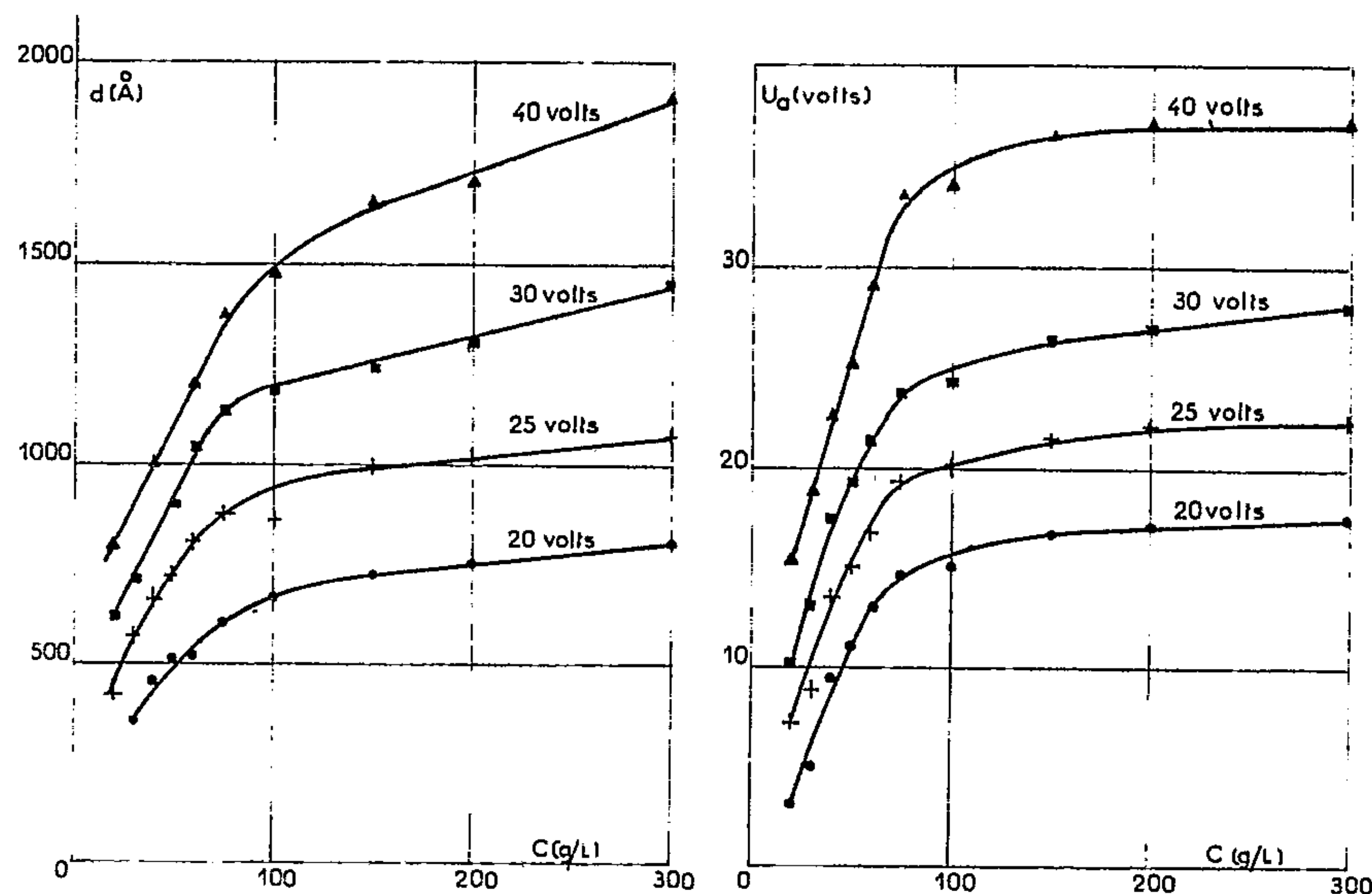


Fig. 1 A. Fig. 1 B.

Fig. 1 A et 1 B. — Variations de l'espacement *d* des sillons et de la tension anodique U_a en fonction de la concentration C en perchlorate de magnésium, pour quatre tensions appliquées (C en grammes par litre d'alcool éthylique).

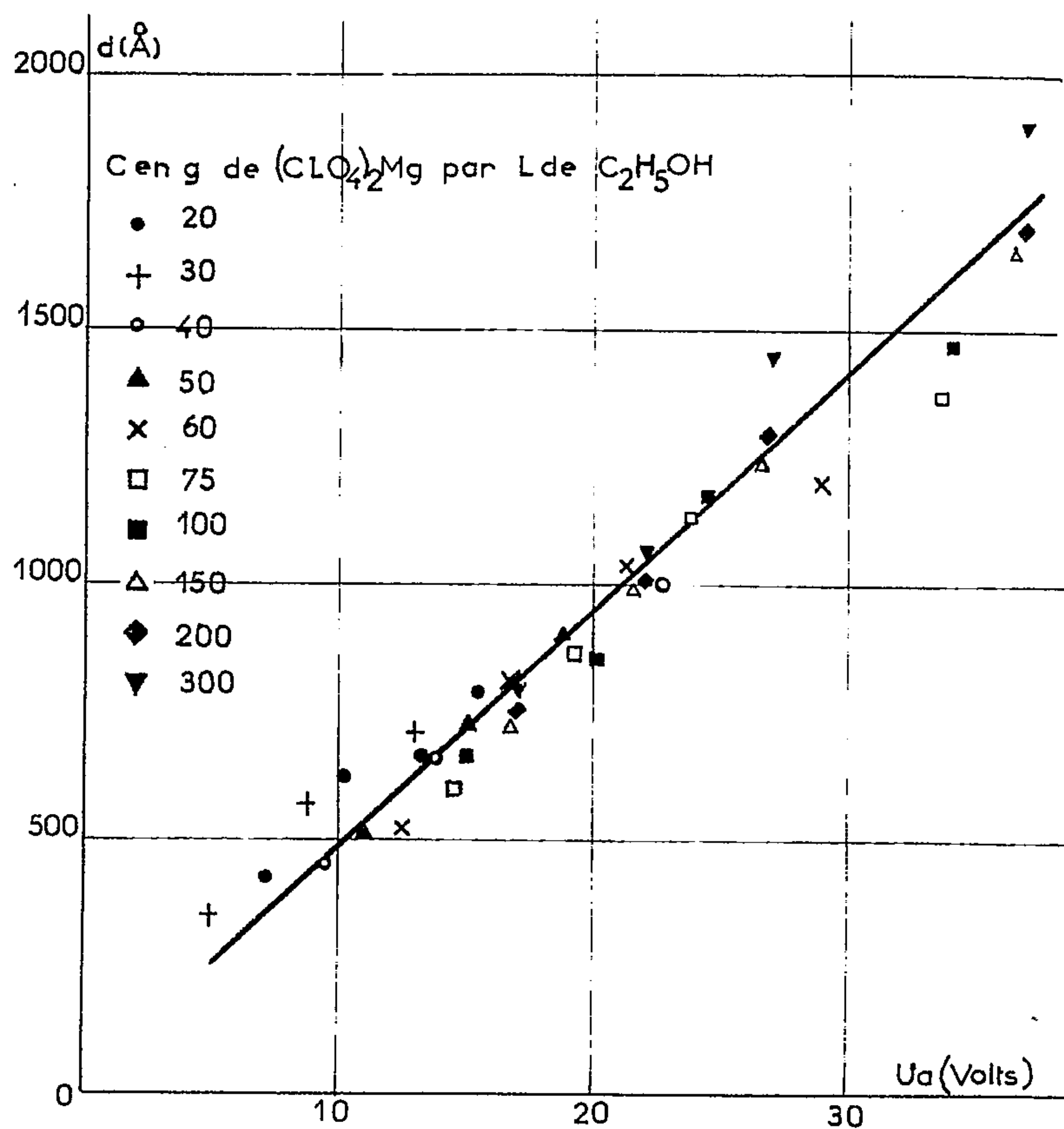


Fig. 2. — Variations de l'espacement *d* des sillons en fonction de la tension anodique U_a pour dix concentrations en perchlorate de magnésium.

surface sous une tension de 15 V, dans une solution saturée en phosphate biammonique; la couche d'oxyde est détachée en attaquant le métal par du chlorure mercurique. Au cours de l'observation au microscope électronique nous mesurons, en de nombreux endroits des répliques, l'espacement entre les sillons; nous en déduisons une valeur moyenne d correspondant à une surface polie électrolytiquement dans des conditions expérimentales déterminées.

La figure 1 A donne, pour des tensions appliquées aux bornes de la cellule de 20, 25, 30 et 40 V, l'évolution de la distance d en fonction de la concentration en perchlorate de magnésium. Nous confirmons que l'espacement entre les sillons est une fonction croissante de la tension appliquée. Cependant on remarque que, pour une tension appliquée constante, la distance d augmente d'un rapport supérieur à 2 lorsque la concentration en perchlorate de magnésium varie de 20 à 300 g par litre d'alcool éthylique. Sur la figure 1 B nous avons tracé quatre courbes où les valeurs de la tension anodique U_a, sont portées en fonction de la concentration en perchlorate de magnésium, pour les mêmes tensions appliquées de 20, 25, 30 et 40 V. On constate que la tension anodique évolue d'une façon identique à celle de l'espacement d. Aussi nous avons groupé sur la figure 2 les résultats obtenus aux différentes concentrations en perchlorate de magnésium étudiées; chaque point représente une valeur de d obtenue pour une tension anodique déterminée. L'espacement des sillons ne dépend plus alors que de la tension anodique et varie linéairement avec cette dernière. La dispersion de certains points situés à des tensions anodiques supérieures à 25 V correspond à des expériences effectuées à des concentrations élevées en perchlorate de magnésium. Dans ces conditions nous avons observé que la détermination de l'espacement d devenait imprécise. Il faut remarquer également qu'une mesure de la tension anodique exempte de toute chute ohmique nécessiterait l'emploi d'une méthode de coupure (4).

(1) P. Bussy, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 325, 1957.
(2) Mme M. Gy-Hollo, *Mém. Scient. Rev. Métallurg.*, 57, 1960, p. 23.
(3) N. C. Welsh, *J. Inst. Met.*, 85, 1956, p. 129.
(4) Ph. Brouillet et Mlle F. Monnot, *Bull. Soc. franç. Électr.*, 8, 1958, p. 498.
(5) I. Epelboin, *Congrès international de l'Aluminium*, Paris, 1954, p. 49.

(*C. N. R. S., Laboratoire de Physique, Sorbonne
et Laboratoire de Chimie physique, École de Physique et de Chimie,
10, rue Vauquelin, Paris*, 5e.)

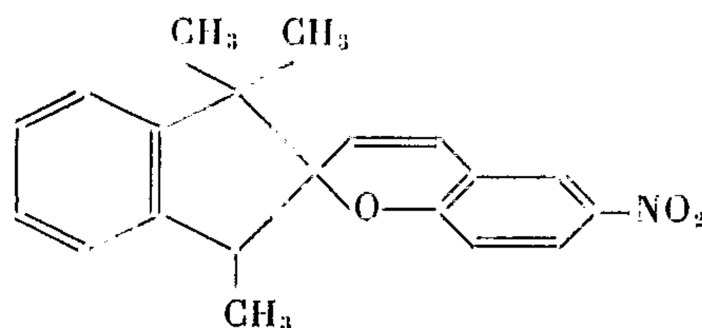
PHOTOCHIMIE. — *Un exemple de séparation réversible de configurations dynamiques d'une même molécule organique excitée* [1] Note (*) de M. **Pierre Douzou**, présentée par M. Francis Perrin.

En provoquant l'excitation optique d'un composé photochrome dans une solution benzénique, au contact d'une phase aqueuse dans laquelle ce composé est insoluble, on extrait un dérivé hydrophile. Ce dérivé, quasi stable, peut être renvoyé dans la phase organique où il reprend son cycle réactionnel habituel.

Pour mettre au point des techniques de détection des configurations métastables que pourraient adopter certains constituants des biopolymères [2], nous avons eu recours aux composés photochromes.

Ces composés, absorbent des radiations ultraviolettes, se colorent réversiblement. Quand on cherche à stabiliser cette coloration sur certains d'entre eux, au moyen des basses températures (77-150°K), on fait apparaître une nouvelle coloration thermolabile. Son retour à l'état initial passe par la coloration développée à 293°K. Ce processus a été étudié par Hirchberg, Fischer et Heilingman-Rim [3] sur des composés spiropyranes, et attribué à diverses configurations dynamiques d'une même molécule.

Pour notre part, nous avons pu étudier le composé 1.3.3-triméthylindolino-6′ nitrobenzospiropyrane [4] dont la formule est la suivante :



Ce composé, après une excitation optique centrée sur 3 650 Å, se colore réversiblement en bleu à 293°K et en rouge à 77°K. On a observé le cycle de réactions représenté par le schéma.

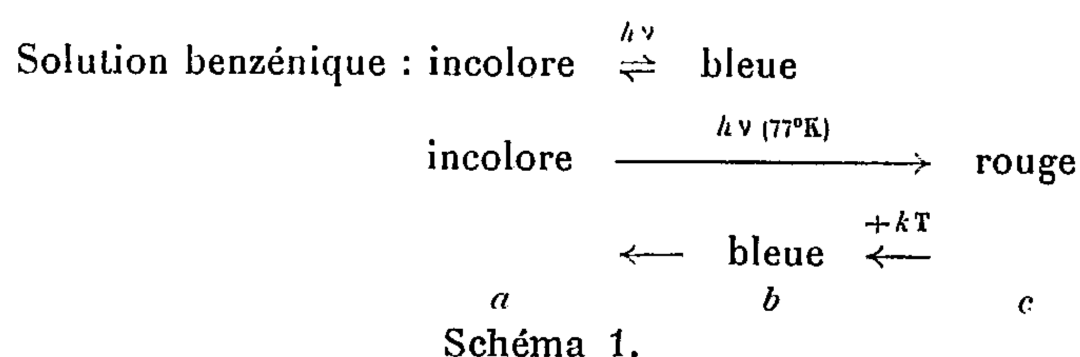


Schéma 1.

Après quoi, on a réalisé l'expérience suivante, représentée par le schéma 2.

1° De l'eau bidistillée est additionnée à une solution benzénique (10^{-3} M) du dérivé spiropyrane insoluble dans l'eau (2 *a*).

2° Peu avant, pendant ou peu après une exposition de quelques secondes devant un arc à vapeur de mercure (type XBO 200), on émulsionne les deux

phases non miscibles. Lorsque celles-ci se séparent au repos, on constate que la phase benzénique s'est colorée en bleu et la phase aqueuse en rouge (2 *b*).

3° La phase benzénique se décolore selon sa cinétique habituelle. La coloration de la phase aqueuse est plus stable (2 *c*). Ceci nous a permis de l'isoler et de l'analyser.

4° Il est possible de reconvertir instantanément la coloration rouge en coloration bleue. Il suffit pour cela d'émulsionner : la phase benzénique recueille la configuration responsable de la coloration rouge et se colore fugacement en bleu (2 *d*), comme cela se passait au cours des expériences décrites par le schéma 1.

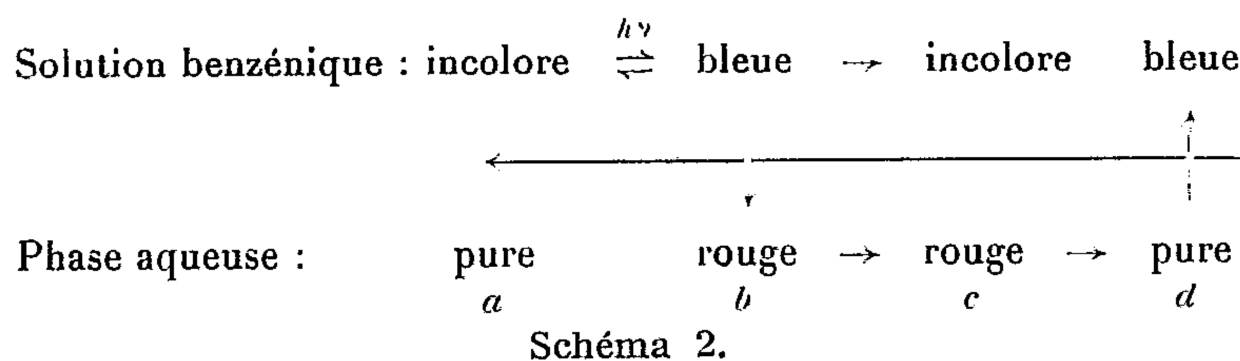


Schéma 2.

Si l'on évite d'émulsionner, la phase aqueuse se décolore progressivement.

On s'est assuré que la coloration prise par l'eau n'était pas due à une microémulsion de la solution benzénique du photochrome ou à sa suspension dans l'eau : la centrifugation de la phase aqueuse permet d'obtenir une solution colorée limpide. On peut en outre fixer le photochrome sur de la cellulose. Après évaporation, le dérivé rouge adsorbé peut être repris par du benzène qui se colore alors en bleu.

Ainsi, une des configurations instables du composé photochrome, rigoureusement insoluble dans l'eau, peut être isolée grâce à son caractère hydrophile, puis redissoute dans sa phase d'origine grâce à son caractère hydrophobe.

Nous avons des raisons de penser que la configuration ainsi soluble dans l'eau est la configuration bleue, qui se colore alors en rouge sous l'effet de la constante diélectrique élevée : son spectre d'excitation optique est identique à celui qu'on relève sur des solutions alcooliques du photochrome excité.

Le relevé des spectres d'excitation de fluorescence est le suivant :

— dérivé « rouge » : 3 650, 3 900, 4 650, 4 725, 5 200 Å;

— dérivé « bleu » : 3 650, 3 900, 5 450 Å.

En plus de l'intérêt que présente l'effet de la constante diélectrique d'un milieu sur l'adoption, par une molécule excitée, d'une configuration dynamique, nous retiendrons dans le cas présent l'effet d'hydrophilie qui permet la diffusion, la modification et la stabilisation de la configuration en question. Ce résultat nous incite à poursuivre et à varier les conditions d'une expérience qui pourrait avoir des répercussions sur les

conceptions relatives à la réactivité de molécules potentiellement multipolaires dans les systèmes lamellaires hydrophiles et hydrophobes.

(*) Séance du 11 février 1963.

[1] Travail effectué grâce au concours du Service de Santé des Armées et en exécution de la convention de recherche FR-112 de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(*) Séance du 11 février 1963.

[2] P. DOUZOU et M. PTAK, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 506.

[3] Y. HIRSHBERG et E. FISCHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, p. 293-3129.

[4] Nous devons ce produit au Docteur C. Wippler du Service de Recherches fondamentales de la Compagnie Saint-Gobain.

(*Laboratoire de Biophysique du Muséum national d'Histoire naturelle,*
61, *rue Buffon, Paris*, 5e.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Détermination de l'activité du cadmium dans les systèmes liquides* Cd-Sn-Cu *et* Cd-Sn-Au. Note (*) de MM. **Étienne Bonnier** et **Francis Durand**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par des mesures de force électromotrice de piles de concentration, les auteurs ont déterminé l'activité du cadmium entre 350 et 650°C dans les systèmes liquides Cd-Sn-Cu et Cd-Sn-Au. Pour ce dernier, les résultats mettent en évidence l'évolution progressive de la déviation à l'idéalité, à mesure que l'or est substitué à l'étain, évolution que le modèle de Van Laar représente fidèlement.

Afin de déterminer l'activité du cadmium dans les systèmes liquides Cd-Sn-Cu et Cd-Sn-Au, nous avons construit des piles de concentration, analogues à celles d'Elliot et Chipman (1), fonctionnant suivant le schéma



La mise au point sévère des mesures assure un fonctionnement réversible de la cellule et élimine les f. e. m. parasites : elle a porté (2) sur la régulation de la température et la suppression de tout gradient thermique mesurable dans la cellule, ainsi que sur la pureté des produits utilisés. Après la préparation de la cellule en atmosphère contrôlée, les chlorures sont déshydratés en place, sous un vide de 20 Torr, pendant 48 h à la température ambiante, puis à une température croissant lentement jusqu'à 300°C environ; ils sont ensuite fondus sous argon, puis la cellule est mise au repos à 500°C pendant 15 h. Les mesures sont effectuées au cours de paliers thermiques de 30 mn échelonnés entre 360 et 650°C, au cours desquels les f. é. m. montrent une très bonne stabilité, avec des écarts inférieurs à 1 % dans les cas les plus défavorables.

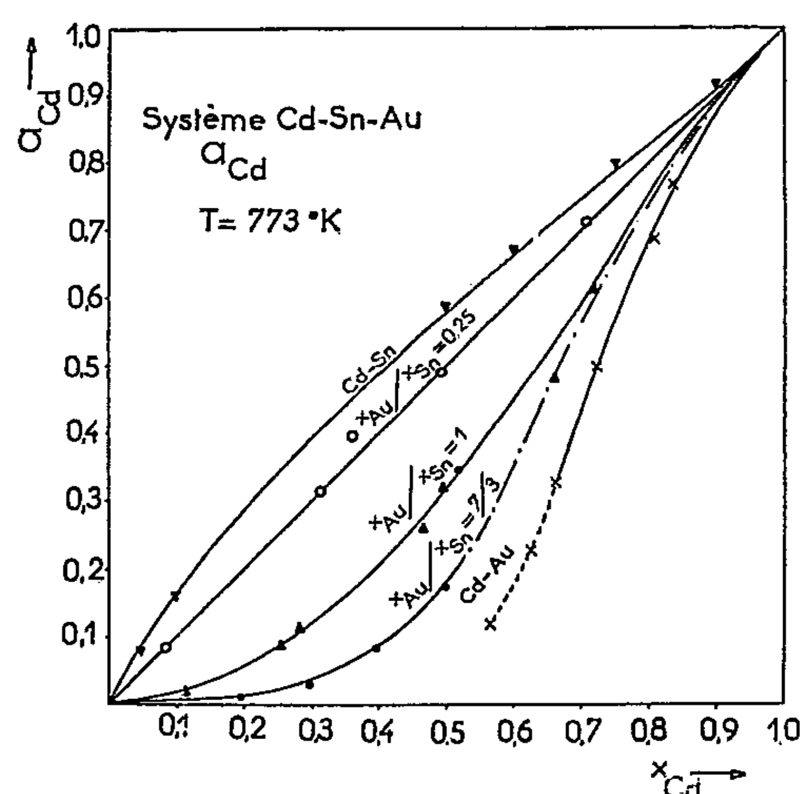


Fig. 1.

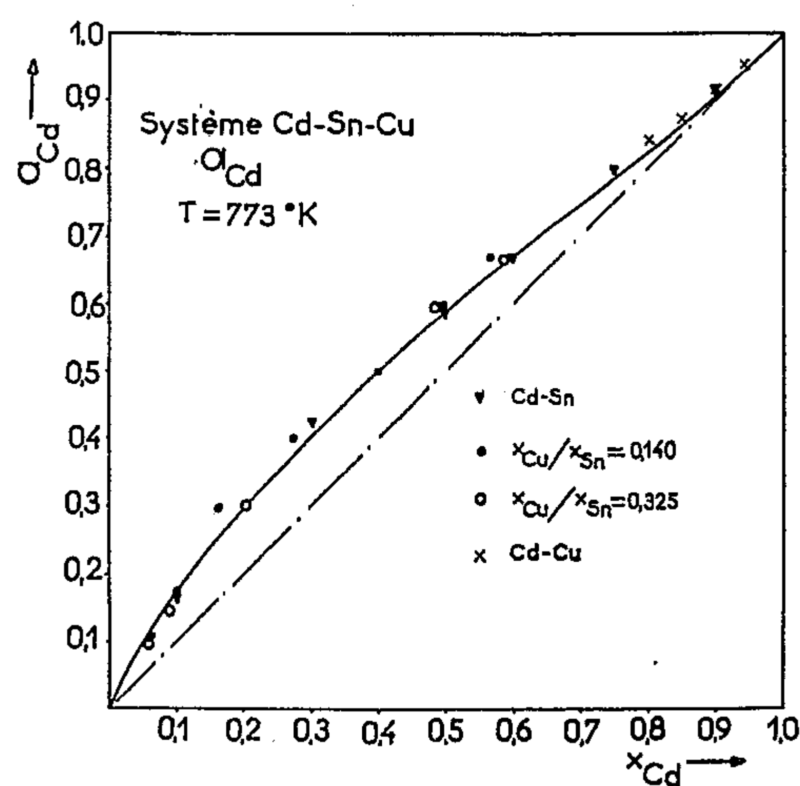


Fig. 2.

Pour le système Cd-Sn, les mesures concordent avec les résultats d'Elliott et Chipman [1] (*fig.* 2, courbe supérieure en traits pleins). Dans les systèmes ternaires, elles sont effectuées le long de sections quasi binaires issues du sommet Cd et correspondant à différentes valeurs du rapport x_{Au}/x_{Sn}, et fournissent $\Delta\overline{H}_{Cd}$ et $\Delta\overline{S}_{Cd}$ à 773°K (tableaux I et II).

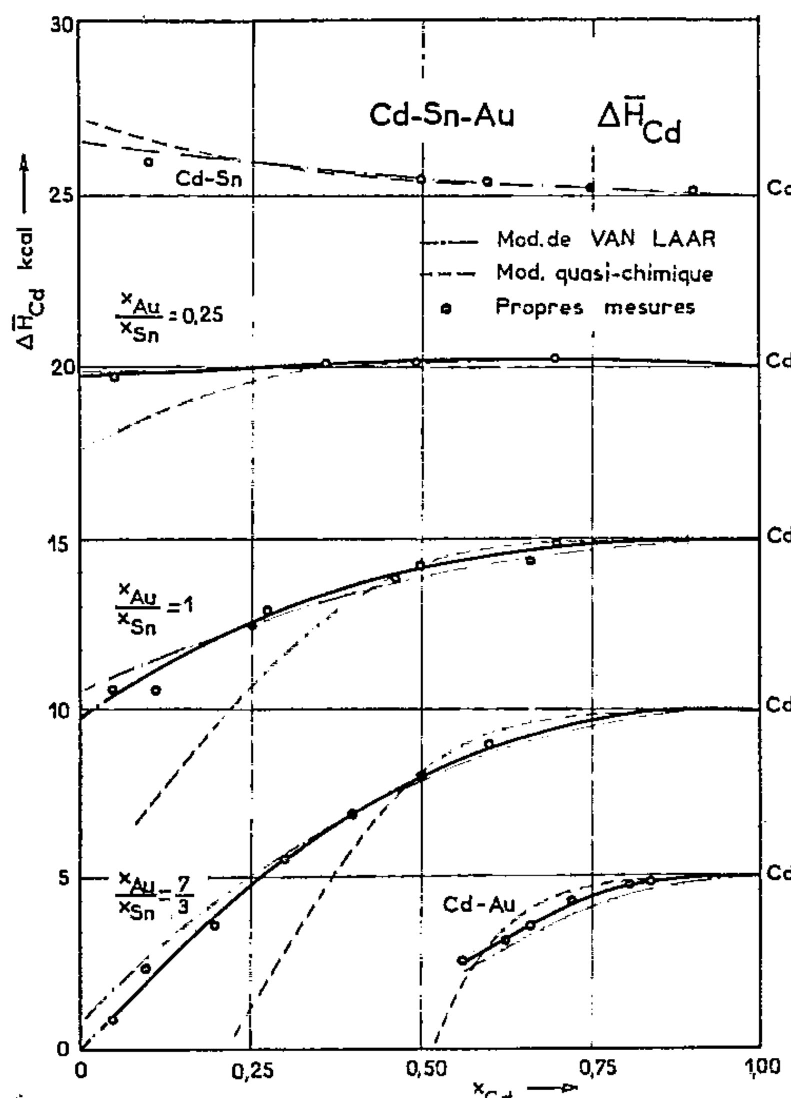


Fig. 3.

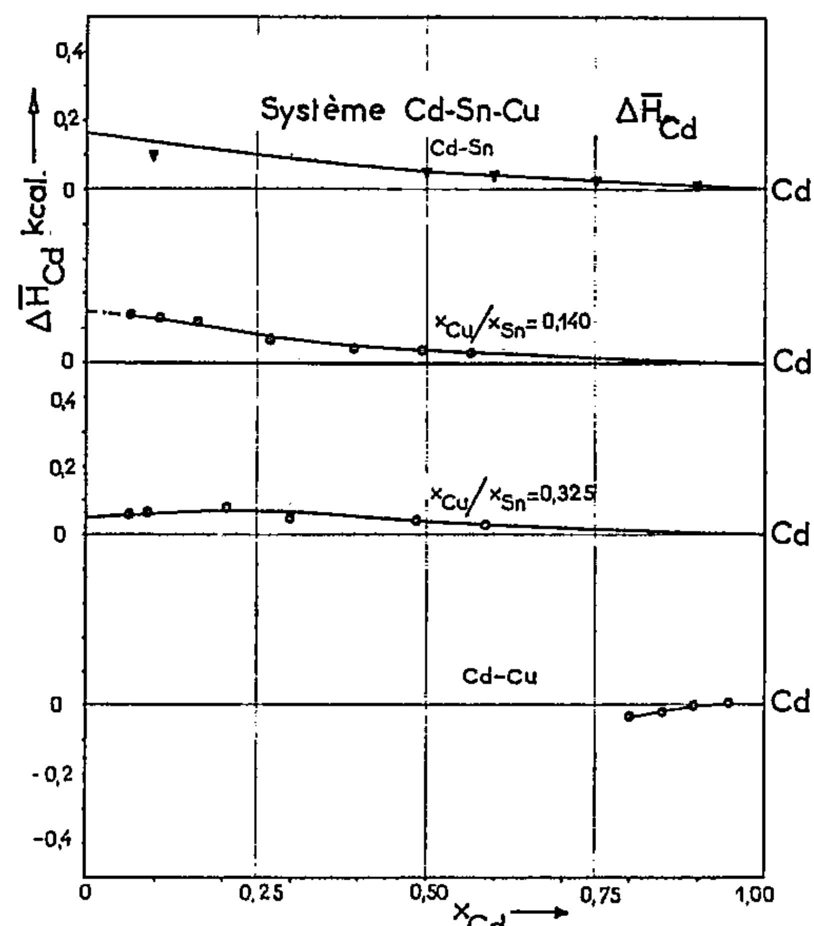


Fig. 4.

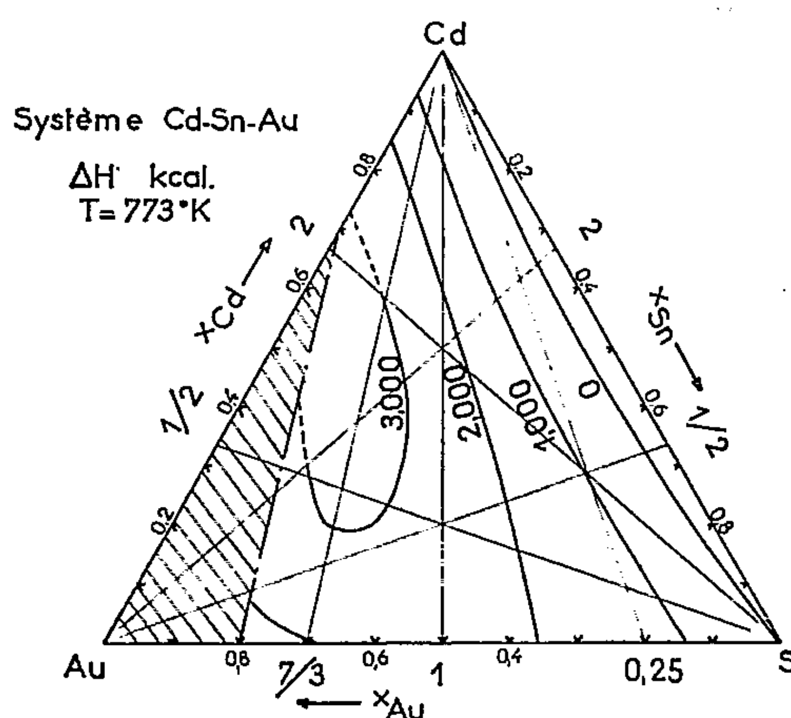


Fig. 5.

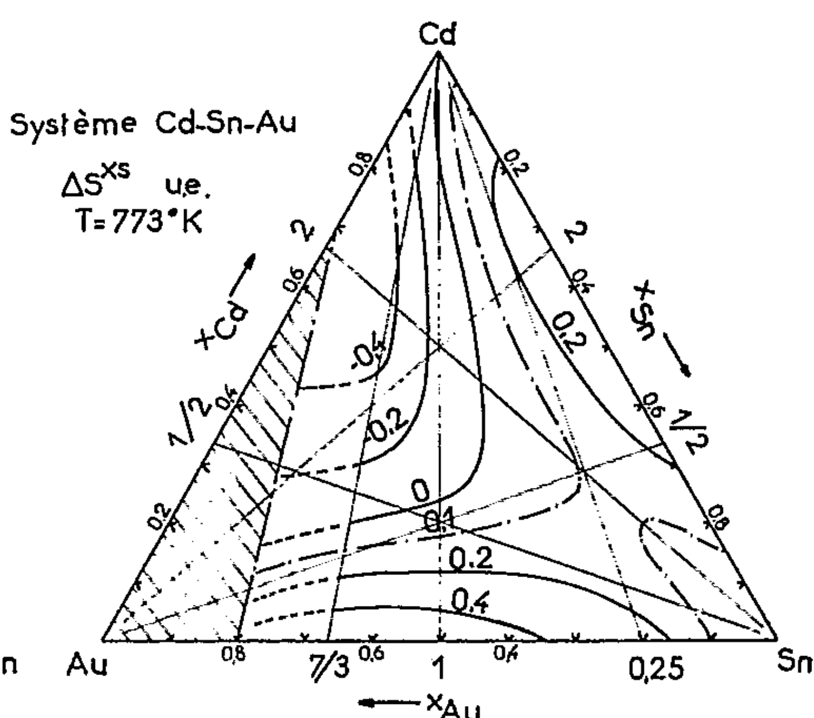


Fig. 6.

Dans le système Cd-Sn-Cu, la zone liquide à 773°K est peu étendue, de telle sorte qu'il y a peu de changement d'une section à l'autre (*fig.* 1 et 3). Dans le système Cd-Sn-Au, les figures 2 et 4 mettent en évidence la variation de la déviation à l'idéalité, passant progressivement de valeurs positives (Cd-Sn) à des valeurs fortement négatives (Cd-Au), à mesure que l'or

est substitué à l'étain; les figures 5 et 6 montrent les variations de ΔH et ΔS^{xs}, obtenues par l'intégration de la relation de Gibbs-Duhem selon la méthode de Darken, à partir de données connues [(3), (4)] pour Au-Sn.

A ces deux systèmes, les auteurs ont appliqué deux modèles d'interactions atomiques, déjà expérimentés sur les systèmes Cd-Sn-Bi, Cd-Pb-Sn, Cd-Pb-Bi (5). Le modèle de Van Laar représente très fidèlement l'effet de l'évolution des interactions dans $\Delta\overline{H}_{Cd}$ (*fig.* 3). Par contre, le modèle quasi chimique s'écarte nettement des valeurs expérimentales, car il ne convient pas à la représentation de ΔH_{Cd} dans le système Cd-Au, et ce désaccord est transmis sur les différentes sections.

TABLEAU I.

Système liquide Cd-Sn-Au *à* 773°K.

$\frac{x_{Au}}{x_{Sn}}$	x_{Cd}	$\Delta\overline{H}_{Cd}$ (kcal./at-g).	$\Delta\overline{S}_{Cd}$ (u.e.).
0,25	0,71	0,21	0,97
	0,49	0,16	1,63
	0,36	0,06	1,92
	0,31	0,00	2,32
	0,08	−0,26	4,64
1	0,72	−0,07	0,88
	0,66	−0,59	0,75
	0,49	−0,79	1,24
	0,46	−1,15	1,20
	0,27	−2,10	1,61
	0,26	−2,43	1,84
	0,11	−4,48	2,33
	0,06	−4,38	3,85
$\frac{7}{3}$	0,52	−1,07	0,69
	0,50	−2,09	0,73
	0,40	−3,22	0,78
	0,29	−4,46	1,29
	0,18	−6,39	1,13
	0,09	−7,60	2,19
	0,06	−9,13	2,63
Cd-Au	0,84	−0,09	0,41
	0,81	−0,15	0,55
	0,72	−0,60	0,60
	0,66	−1,37*	0,46*
	0,62	−1,80*	0,65*
	0,56	−2,44*	1,10*

(*) Alliages liquides sous-refroidis.

TABLEAU II.

Système liquide Cd-Sn-Cu *à* 773°K.

$\frac{x_{Cu}}{x_{Sn}}$	x_{Cd}	$\Delta\overline{H}_{Cd}$ (kcal./at-g).	$\Delta\overline{S}_{Cd}$ (u.e.).
0,150	0,57	0,30	1,18
	0,50	0,36	1,49
	0,39	0,49	2,03
	0,27	0,63	2,61
	0,16	1,16	3,91
	0,11	1,29	5,17
	0,06	1,39	6,23
0,325	0,58	0,26	1,12
	0,48	0,40	1,54
	0,40	0,55	2,03
	0,30	0,50	2,35
	0,20	0,73	3,24
	0,09	0,59	4,57
	0,06	0,59	5,40
Cd-Cu	0,94	0,01	0,11
	0,89	−0,02	0,16
	0,85	−0,06	0,20
	0,80	−0,03	0,31

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) J. F. Elliott et J. Chipman, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 138-148.

(2) F. Durand, *Thèse*, Grenoble, 1962.

(3) O. J. Kleppa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3346-3352.

(4) O. Kubaschewski et J. A. Catteral, *Thermochemical data of alloys*, Pergamon Press, 1956.

(5) E. Bonnier, F. Durand et P. J. Laurent, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 107.

(*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Grenoble* et *Services Centraux de Recherches de la S. E. C. E. M. A. E. U.*)

BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Bande de conduction dans le RNA et rapport avec celle de DNA.* Note de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Le RNA pur n'a pas de bande passante. 2. Le complexe RNA-Mg^{2+} comme le DNA-Mg^{2+} possède une bande de conduction le long de la molécule de polynucléotide. 3. La bande passante de RNA-Mg^{2+} a même niveau supérieur que celle du DNA-Mg^{2+}, mais elle est plus large. 4. Transfert possible d'une paire d'électrons Π de DNA-Mg^{2+} sur RNA-Mg^{2+}. 5. Pas de bande passante si FU remplace U.

Dans l'acide ribonucléique (RNA) la pyrimidine liée à l'adénine est l'uracile (U) au lieu de la thymine (T) dans l'acide désoxyribonucléique (DNA). Par contre, dans le RNA comme dans le DNA, la guanidine (G) est liée à la cytosine (C).

Le calcul des niveaux d'énergie des électrons mobiles dans les polynucléotides du DNA a été donné ([1]). Les niveaux d'énergie du motif guanidine-cytosine (GC) sont les mêmes pour le RNA que pour le DNA. Il faut donc calculer les niveaux d'énergie des électrons mobiles du motif adénine-uracile (AU), dans chaque motif purine-pyrimidine, un N de la purine et un de la pyrimidine sont liés chacun à un sucre situé dans un autre plan; ce qui change la répartition des charges.

1. Niveaux d'énergie des électrons mobiles. — RNA *pur*. — Dans chaque plan la purine est liée à la pyrimidine seulement par des liaisons H.

Niveaux occupés de AU : 3,8067; 3,6620; 3,4764; 3,2664; 2,7658; 2,4682; 2,4142; 2,1464; 1,7708.

Niveaux occupés de GC : 3,7810; 3,6492; 3,3964; 3,2339; 2,5838; 2,5275; 2,4667; 2,2988; 1,7587; 1,3209.

En comparant les niveaux occupés de AU et de GC on peut considérer les niveaux 2,4682 et 2,4667 comme formant un niveau dégénéré 2,47 de RNA.

	GC.	AU.
Plus haut niveau occupé	1,3209	1,7708
Plus bas niveau libre	1,1785	1,2534

Il n'y a pas de bande de conduction dans le RNA pur.

RNA-Mg^{2+}. — Comme pour le DNA les calculs des niveaux d'énergie ont été faits en introduisant un cation métallique divalent lié par quatre liaisons hydrides (deux avec la purine, deux avec la pyrimidine) dans chaque plan purine-pyrimidine. Mg^{2+} a été choisi parce qu'il donne des liaisons avec N et O laissant la purine et la pyrimide à des distances voisines de celles données par les liaisons H.

Il s'agit de savoir si, comme dans le DNA-Mg^{2+}, le cation métallique ne va pas introduire une bande de conduction.

Niveaux occupés de A-Mg^{2+}-U : 3,8472; 3,7084; 3,6614; 3, 4800; 3,0138; 2,4668; 2,3246; 2,0635; 1,5082.

Niveaux occupés de G-Mg^{2+}-C : 3,7968; 3,6587; 3,4249; 3,3067; 2,6720; 2,5577; 2,4668; 2,3106; 1,7667; 1,3225.

Les niveaux 2,4668 dans A-Mg^{2+}-U et G-Mg^{2+}-C constituent un niveau dégénéré de RNA-Mg^{2+}.

	G-Mg^{2+}-C.	A-Mg^{2+}-U.
Plus haut niveau occupé	1,3225	1,5082
Plus bas niveau libre	1,2853	1,4325

Le plus bas niveau libre (1,4325) de A-Mg^{2+}-U est situé au-dessous du plus haut niveau occupé (1,3225) de G-Mg^{2+}-C. Ces complexes purine-Mg^{2+}-pyrimidine étant situés dans des plans parallèles et à faible distance, les paires d'électrons issus du plus haut niveau occupé des motifs G-Mg^{2+}-C peuvent circuler dans une bande limitée par les deux niveaux d'énergie 1,3225 et 1,4325. Ainsi s'établit une bande de conduction entre les plans pyrimidine-purine le long de toute la molécule de RNA-Mg^{2+}. Cette résonance le long de la molécule de polynucléotide la rend particulièrement stable.

La bande passante trouvée ([1]) pour DNA-Mg^{2+} est limitée par les niveaux d'énergie 1,3225 et 1,3627, elle est donc beaucoup plus étroite, donc plus spécifique.

2. Calcul des charges. — Pour chaque motif purine-pyrimidine, à partir de la répartition des charges sur les atomes situés dans le plan, on calcule que :

1. *Adénine*-Mg^{2+}-*uracile*. — Au cours de la délocalisation des électrons mobiles une charge égale à deux électrons passe de l'adénine sur l'uracile. Ce transfert peut tenir à ce que, comme pour l'adénine-Mg^{2+}-thymine ([1]), l'adénine ne contient pas de groupement C=O accepteur Π alors que l'uracile en possède deux, comme la thymine.

2. *Guanidine*-Mg^{2+}-*cytosine*. — La purine et la pyrimidine conservent chacune leur charge. Sans doute parce que chacune possède un groupement C=O, ce qui équilibre le pouvoir « accepteur » de chacune de ces molécules.

3. Cation métallique et copolymérisation. — Du point de vue géométrique le DNA et le DNA-Mg^{2+} doivent être peu différents car dans les plans purine-pyrimidine la distance entre les deux bases est sensiblement la même que lorsqu'elles sont liées par des liaisons H. Cependant, Mg^{2+} donne des complexes d'hybridation 6, si bien qu'il lui reste deux liaisons hybrides selon un axe perpendiculaire au plan purine-pyrimidine. Selon cet axe, il peut être lié à des groupements phosphates de part et d'autre du plan purine-pyrimidine, favorisant ainsi l'enroulement hélicoïdal.

Si l'on compare la structure électronique des plans purine-pyrimidine dans DNA et dans DNA-Mg^{2+}, on voit que le cation métallique a pour

effet de rapprocher le plus bas niveau libre du plus haut niveau occupé. De plus, la formation d'une bande de conduction le long de la molécule de DNA-Mg^{2+} facilite grandement la copolymérisation, à partir d'un amorceur ribonucléotide et d'une enzyme déphosphorylante. Il en est de même pour l'introduction de Mg^{2+} dans RNA.

4. Bande de conduction et interaction DNA-Mg^{2+}-RNA. — Du point de vue structure géométrique on admet que le DNA et le RNA ont sensiblement la même. C'est-à-dire enroulement hélicoïdal avec des plans purine-pyrimidine parallèles.

En ce qui concerne la structure électronique, les motifs GC et G-Mg^{2+}-C ont sensiblement les mêmes niveaux dans le DNA et dans le RNA. Les autres motifs sont légèrement différents pour le DNA et le RNA. De plus, Mg^{2+} délocalise différemment les électrons mobiles sur les atomes de chaque motif purine-Mg^{2+}-pyrimidine :

	G-Mg^{2+}-C.	A-Mg^{2+}-T.	A-Mg^{2+}-U.
Plus haut niveau occupé	1,3225	1,6324	1,5081
Plus bas niveau libre	1,2854	1,3627	1,4325

Le plus haut niveau occupé de G-Mg^{2+}-C est au-dessus des plus bas niveaux de A-Mg^{2+}-T et A-Mg^{2+}-U. Les deux bandes de conduction ont le même niveau supérieur, mais le niveau inférieur pour RNA-Mg^{2+} est plus bas que celui de DNA-Mg^{2+}.

La conduction pour les électrons mobiles de RNA-Mg^{2+} est permise entre 1,3225 et 1,4225. Pour DNA-Mg^{2+}, elle n'est permise qu'entre 1,3225 et 1,3627, donc elle est très étroite. Elle est interdite entre 1,3627 et 1,4325. Il en résulte que si DNA-Mg^{2+} et RNA-Mg^{2+} se trouvent placés très près l'un de l'autre et de façon que les plans purine-pyrimidine de ces composés soient parallèles entre eux, les électrons mobiles de la bande de conduction du DNA-Mg^{2+} peuvent entrer dans la bande de conduction de RNA-Mg^{2+}.

Mais s'ils tombent à des niveaux d'énergie situés entre 1,3627 et 1,4325, ils sortent de la bande de conduction de DNA-Mg^{2+} et restent dans celle de RNA-Mg^{2+}. Cette perte de deux électrons dans DNA-Mg^{2+} provoque deux « trous » dans un des plans G-Mg^{2+}-C. Le calcul des charges sur G-Mg^{2+}-C avec deux électrons en moins montre que ce sont les N liés aux molécules de sucre qui deviennent fortement positifs. D'où il peut se produire une coupure transversale de DNA-Mg^{2+} à la hauteur de ce plan G-Mg^{2+}-C.

5. Adénine-5 fluoro-uracile. — L'uracile est la pyrimidine qu'utilisent préférentiellement les tumeurs cancéreuses ([2]). Par contre, le 5-fluorouracile est connu pour ses propriétés antimitotiques. Cette pyrimidine ne diffère de l'uracile que par la présence de F, qui d'autre part remplace le groupement méthyl de la thymine.

AFU. — Niveaux d'énergie occupés : 6,1523; 3,8223; 3,6884; 3,6508; 3,4343; 2,8440; 2,4668; 2,3209; 1,8260; 1,3233.

Dans un antimétabolite formé de GC et où AFU remplacerait AT ou AU, on voit en comparant au niveau de GC, que dans cet antimétabolite il y aurait deux niveaux dégénérés 2,4668 et 1,323. Ce dernier est en effet voisin du plus haut niveau occupé de GC. Le plus bas niveau libre (1,2409) ne permet pas de bande passante.

A-Mg^{2+}-FU. — Niveaux occupés : 6,1523; 3,8591; 3,6981; 3,6549; 3,4743; 2,9865; 2,5295; 2,3098; 1,8240; 1,3553.

Si l'on compare avec les niveaux d'énergie de G-Mg^{2+}-C on trouve un niveau dégénéré : 3,6549.

En supposant que le 5 FU remplace U dans un antimétabolite de RNA, on peut étudier si la structure électronique intervient dans le rôle antimitotique de 5 FU.

	A-Mg^{2+}-T.	A-Mg^{2+}-U.	G-Mg^{2+}-C.	A-Mg^{2+}-F.
Plus haut niveau occupé............	1,6324	1,5081	1,3225	1,3553
Plus bas niveau libre...............	1,3627	1,4325	1,2854	1,3124

Le plus haut niveau occupé (1,3225) de G-Mg^{2+}-C est voisin du plus bas niveau libre (1,3124) de A-Mg^{2+}-FU. Cependant, ce niveau libre est plus haut que les plus bas niveaux libres de A-Mg^{2+}-U et A-Mg^{2+}-T. Donc si le 5-fluoro-uracile se substitue à la thymine dans le DNA, l'antimétabolite formé ne pourra pas agir comme agent de copolymérisation. Si le 5-fluoro-uracile se substitue à l'uracile dans le RNA, l'antimétabolite formé ne pourra « accepter » le transfert d'une paire d'électrons du DNA ne provoquant pas la coupure qui amorce peut-être une mitose.

(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3420.

(2) G. Deysson et R. Truhaut, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 44, 1962, p. 613.

CHIMIE MINÉRALE. — *La réaction de l'oxyde de carbone sur l'uranium.* Note (*) de MM. **Jean Besson**, **Guy Féron** et **Claude Moreau**, transmise par M. Louis Néel.

La réaction de l'oxyde de carbone sur l'uranium en poudre conduit à un mélange sensiblement équimoléculaire de dicarbure UC_2 et de dioxyde UO_2. La vitesse de cette réaction croît rapidement jusqu'à 730°C, puis reste pratiquement constante. Sa cinétique ne se laisse pas déterminer par la méthode Valensi-Carter.

La réaction de l'oxyde de carbone sur l'uranium commence à une température inférieure à 400°C [[1], [2], [3]] et donnerait à cette température un mélange d'oxyde UO_2 et de monocarbure UC [1]. A 1200°C, on obtiendrait, outre l'oxyde, les deux carbures UC et UC_2 [1].

Nous avons repris l'étude de cette réaction, d'une part pour essayer d'en déterminer la cinétique, d'autre part pour préciser les conditions de formation du dicarbure UC_2 et en déduire éventuellement pour ce composé une nouvelle méthode de préparation.

L'uranium utilisé est en poudre élutriée à grains subsphériques d'un diamètre voisin de 6 à 7 μ. La réaction est suivie en thermobalance de McBain, à pression et température constantes (3 à 230 mm de mercure; 600 à 850°C). Elle est totale en quelques heures au plus.

Dans ces conditions les rayons X décèlent essentiellement dans les produits de la réaction l'oxyde UO_2 et le dicarbure UC_2. Il y a également formation de carbone libre. A la limite de sensibilité de cette méthode (quelques pour-cent), on aperçoit parfois du monocarbure UC, mais sans que la formation de ce dernier soit reproductible.

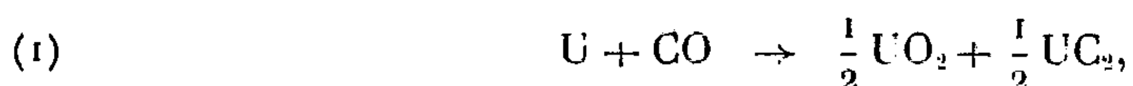
Nous montrerons par ailleurs que la thermobalance permet de doser séparément *in situ* les produits de la réaction, du moins si l'on néglige la petite quantité de monocarbure qui peut éventuellement se former.

Les résultats obtenus sont représentés par les courbes de la figure 1. On remarquera que :

1° le rapport molaire UC_2/UO_2 reste voisin de 1 (0,94 à 1,03), mais augmente légèrement cependant avec la température;

2° la quantité de carbone libre (en milligrammes pour 100 mg d'uranium) passe par un maximum très net vers 730°C, mais reste toujours nettement inférieure (moins de 2 %) à la moitié du carbone combiné. Cette quantité diminue d'ailleurs assez rapidement au-delà du maximum et n'est plus que de 0,5 % vers 850°C.

Il en résulte que la réaction principale s'écrit :



$$U + CO \rightarrow \frac{1}{2}UO_2 + \frac{1}{2}UC_2, \quad (1)$$

tandis que la présence de carbone libre résulte essentiellement de la dismutation de CO, et non de la réaction



(2) $$U + 2CO \rightarrow UO_2 + 2C$$

dont l'affinité propre est cependant supérieure.

Cinétique de la réaction. — Les courbes $\Delta m = f(t)$ sont de la forme représentée sur la figure 2. On notera en particulier la période d'accélération qui se poursuit jusqu'à un degré d'avancement de 1/3 environ.

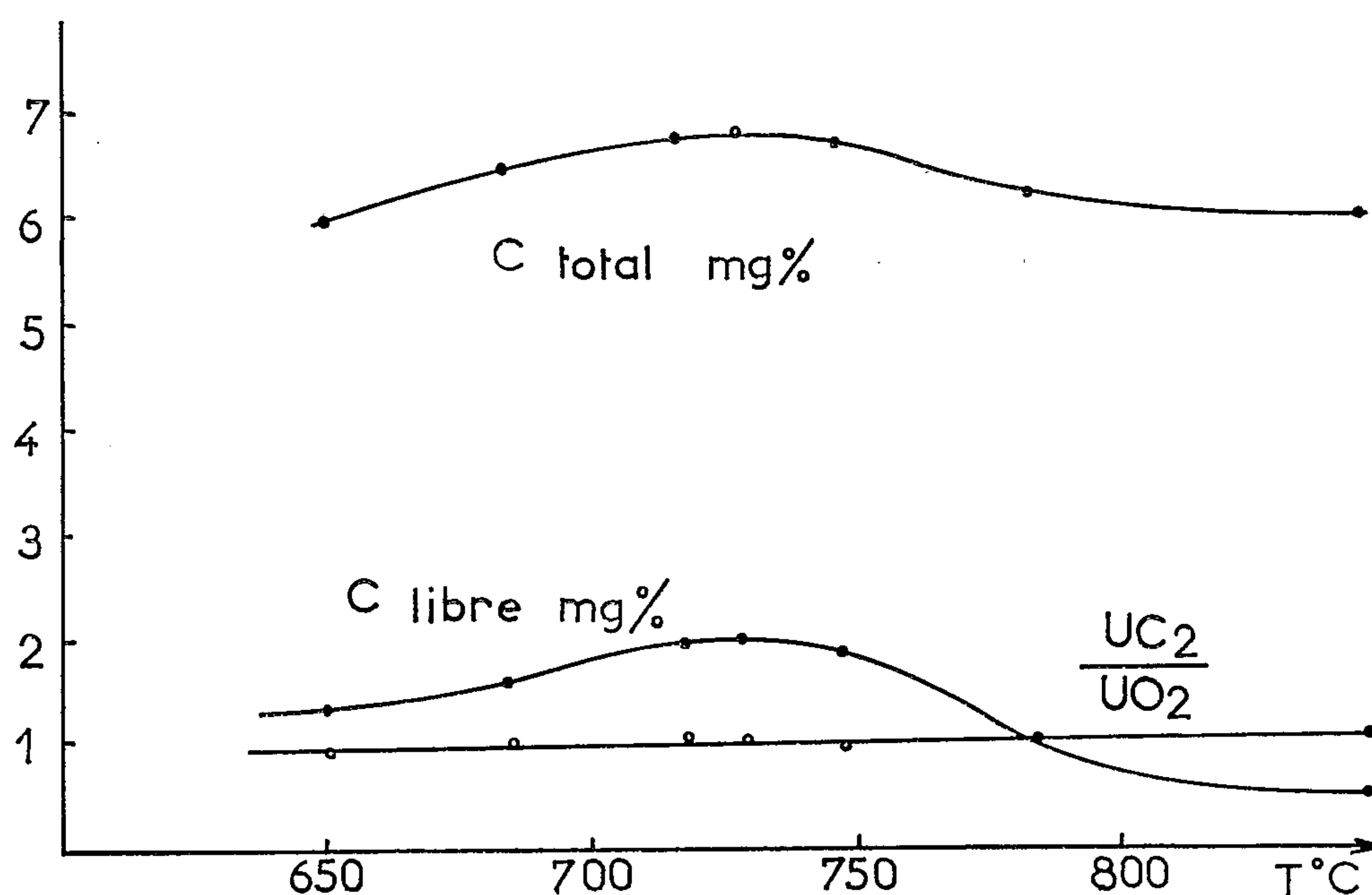


Fig. 1.

L'influence de la pression est la même que dans le cas du dioxyde de carbone [5]. Au-dessous de 50 mm de mercure environ la vitesse de réaction augmente avec la pression. Au-dessus de cette limite elle en devient sensiblement indépendante.

Pour des raisons déjà indiquées [5], il est impossible de déduire de ces courbes une loi cinétique précise et la méthode de Valensi-Carter conduit à une ambiguïté. On peut, par contre, évaluer l'énergie d'activation E pour différents degrés d'avancement x de la réaction

x	0	0,25	0,50	0,75
E (kcal/mole)	30,2	29,7	27,9	30,2

Ces valeurs élevées, sensiblement constantes, du moins au-dessous de 700°C laissent supposer un processus diffusionnel unique, bien que le régime parabolique soit masqué par la fragmentation des grains d'uranium.

On peut d'autre part, si l'on s'intéresse au problème pratique de la préparation du dicarbure UC_2, évaluer une vitesse moyenne définie par l'augmentation de masse au bout d'un temps donné. La figure 3 donne la courbe correspondant à l'augmentation totale, et celles dues respectivement au carbone total et à l'oxygène combiné (UO_2). C'est évidemment

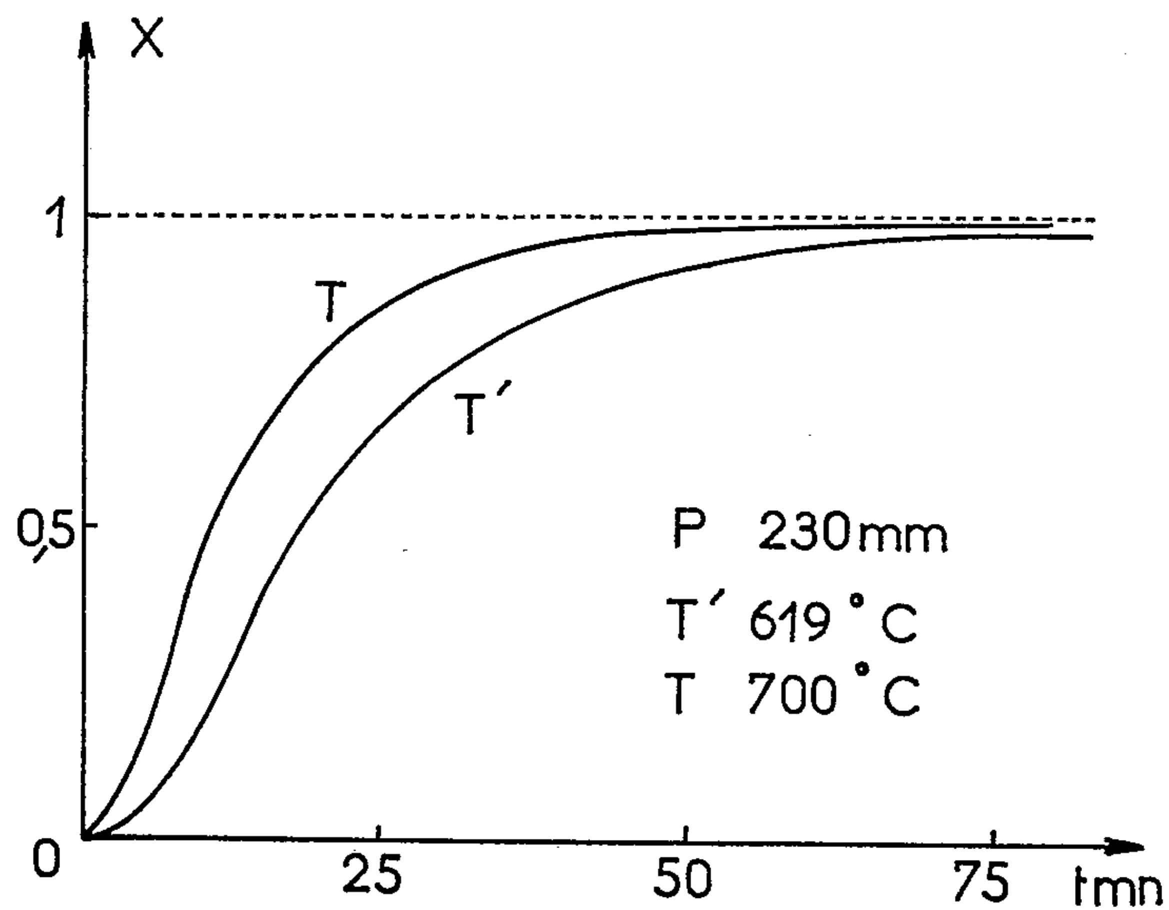


Fig. 2.

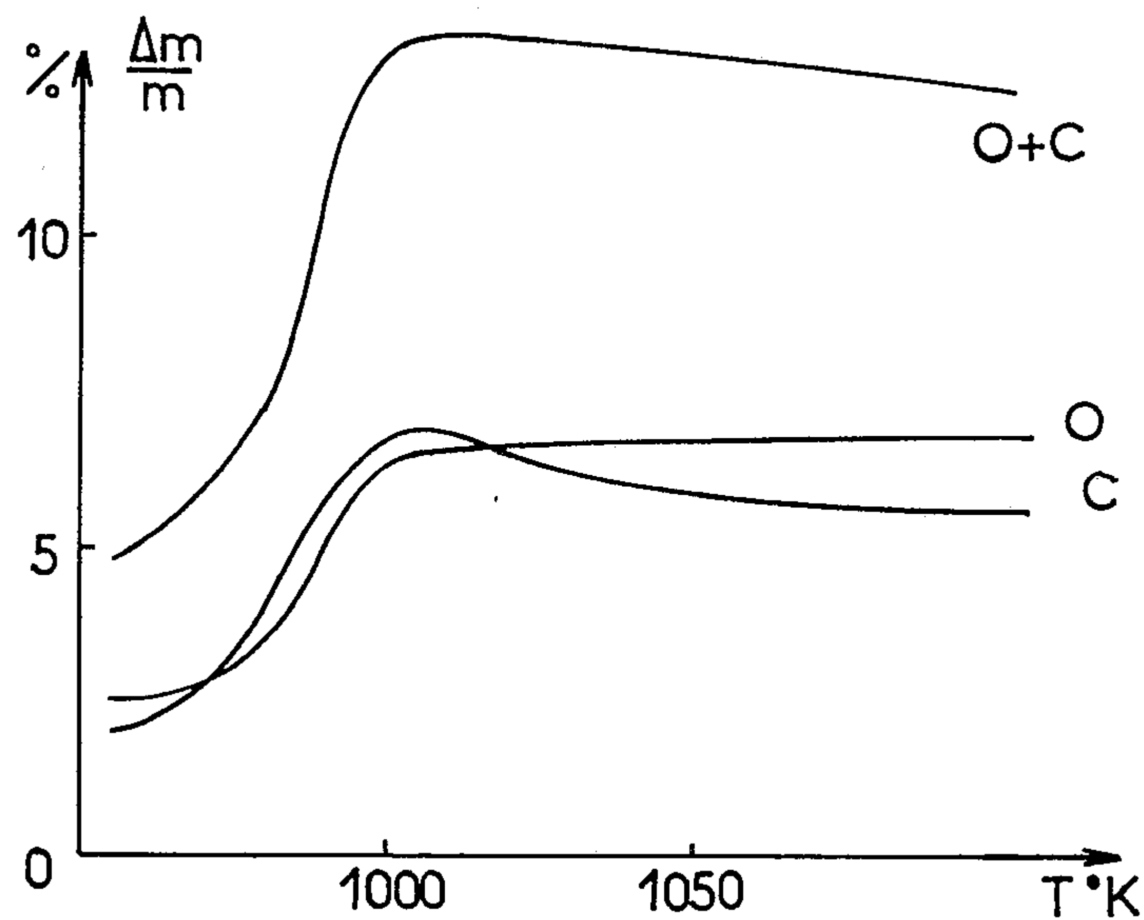


Fig. 3.

cette dernière qui donne la mesure la plus exacte de la vitesse de la réaction principale.

On remarquera particulièrement le changement d'allure des courbes vers 730°C. Ce changement correspond peut-être à une modification dans le processus réactionnel mais, plus probablement, à l'intervention

de réactions parasites, telles que la dismutation de l'oxyde de carbone qui provoque un dépôt de carbone et ralentit ou arrête ainsi la réaction principale.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) J. C. WARF, Rapport C. C. 580, 1943 et C. C. 587, 1943.

(2) P. C. S. HAYFIELD, *Nuclear Engineering*, 7, 1962, p. 154.

(3) A. S. NEWTON, *National Nuclear Energy Series*, Div. VIII, vol. 6.

(4) ANONYME, Rapport C. T. 1388, 1944.

(5) J. BESSON, G. FÉRON et C. MOREAU, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 430.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'oxychlorure de gallium* GaOCl. Note (*) de M. PAUL HAGENMULLER et Mme ANNE-MARIE HARDY, présentée par M. Paul Pascal.

Un oxychlorure de gallium inédit GaOCl a été préparé en tube scellé par diverses méthodes. Son spectre X a été indexé dans le système orthorhombique avec les paramètres : $a = 5{,}653$ Å, $b = 8{,}328$ Å, $c = 5{,}081$ Å. Il est moins stable que son homologue AlOCl : il se décompose sous vide à 410°C et l'action de l'ammoniac mène à $Ga_2O_3\varepsilon$ et $GaCl_3$, $6NH_3$ à 20°C sous pression de 1 atm.

Mentionné pour la première fois en 1942 par Menzel et Fröhlich [1], l'oxychlorure d'aluminium AlOCl n'a été isolé qu'en 1950 par Schäfer, Goser et Bayer [2]. Ses propriétés ont été étudiées par Schäfer, Wittig et Wilborn [3], puis par Rouxel [4].

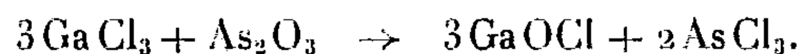
Aucun composé identique n'avait été obtenu jusqu'ici pour le gallium, homologue de l'aluminium. Nous avons préparé l'oxychlorure GaOCl par trois méthodes différentes :

1° Interaction en tube scellé à 300°C de l'oxyde Ga_2O_3 et du chlorure $GaCl_3$, suivie d'une élimination à 200°C du chlorure en excès :



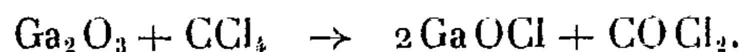
$$Ga_2O_3 + GaCl_3 \rightarrow 3\,GaOCl.$$

2° Action en tube scellé à 300°C de l'anhydride arsénieux sur le chlorure $GaCl_3$, puis sublimation à 250°C de $GaCl_3$ en excès et de $AsCl_3$ formé :



$$3\,GaCl_3 + As_2O_3 \rightarrow 3\,GaOCl + 2\,AsCl_3.$$

3° Réduction partielle et halogénation simultanée de l'oxyde par le tétrachlorure de carbone à 150°C, suivies d'une purification sous vide à 100°C :



$$Ga_2O_3 + CCl_4 \rightarrow 2\,GaOCl + COCl_2.$$

L'analyse chimique montre dans les trois cas que la pureté du produit obtenu est d'au moins 99,5 %.

GaOCl est caractérisé par son spectre Debye-Scherrer. Toutes les raies sont indexables dans le système orthorhombique, avec des paramètres voisins de ceux de AlOCl :

$$a = 5{,}653 \pm 0{,}006 \text{ Å},$$
$$b = 8{,}328 \pm 0{,}004 \text{ Å},$$
$$c = 5{,}081 \pm 0{,}005 \text{ Å}.$$

La densité a été mesurée après pastillage sous pression ($d = 3{,}32$). La densité calculée pour quatre motifs GaOCl par maille est égale à 3,37.

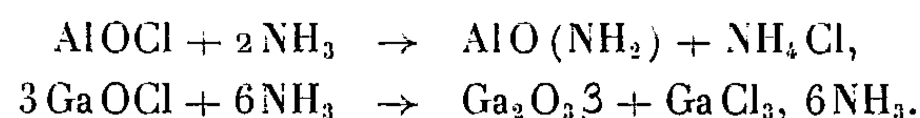
GaOCl est moins stable à la chaleur que AlOCl. Il se décompose dès 410°C avec formation, sans intermédiaire, de $Ga_2O_3\varepsilon$ et de $GaCl_3$ qui se volatilise.

d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*hkl.*	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*hkl.*
8,36	100	010	1,675	10	240
4,685	10	110	1,664	1	050
4,163	10	020	1,626	1	321
3,441	50	111	1,610	10	042
3,355	10	120	1,591	10	113, 241
2,823	20	200	1,560	1	232, 330
2,799	10	121	1,524	1	151
2,540	20	002	1,511	10	123
2,481	10	130, 201	1,490	1	331
2,431	10	012	1,454	10	203
2,369	10	211	1,432	10	250, 213
2,236	20	131, 112	1,423	1	322
2,123	1	221	1,397	20	242, 340, 052
2,082	10	040	1,382	1	251
2,025	1	122	1,361	1	401
1,981	1	230	1,354	1	152
1,951	1	140	1,329	1	332
1,890	10	202	1,303	1	161
1,873	1	032	1,280	1	143
1,843	10	231, 212	1,256	1	014
1,824	10	141	1,223	1	342
1,778	1	132			
1,717	10	222, 320			

L'oxygène est sans action.

GaOCl est hygroscopique et doit être manipulé en atmosphère rigoureusement anhydre. Alors qu'avec AlOCl l'hydrolyse est immédiate, l'action de la vapeur d'eau sur GaOCl s'effectue en deux stades successifs : formation d'un hydrate, qui traité sous vide redonne intégralement GaOCl, puis apparition d'une solution saturée, dans laquelle l'oxychlorure s'hydrolyse.

Avec AlOCl l'action de l'ammoniac à 20°C sous pression d'une atmosphère menait à un oxyamidure AlO (NH_2). Elle entraîne avec GaOCl, moins stable, une décomposition en $Ga_2O_3\beta$ et en $GaCl_3$, 6 NH_3 :



$$AlOCl + 2NH_3 \rightarrow AlO(NH_2) + NH_4Cl,$$
$$3GaOCl + 6NH_3 \rightarrow Ga_2O_3\beta + GaCl_3,\ 6NH_3.$$

Un oxybromure inédit GaOBr a été préparé par des méthodes analogues. L'étude de ses propriétés est en cours.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) Menzel et Fröhlich, *Berichte*, 75, 1942, p. 1055.
(2) H. Schäfer, C. Goser et L. Bayer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 263, 1950, p. 87.
(3) H. Schafer, F. Wittig et W. Wilborn, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 297, 1958, p. 48.
(4) J. Rouxel, *Ann. Chim.*, 7, 1962, p. 49.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Service de Chimie minérale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la thermolyse des bromures basiques d'aluminium.* Note (*) de Mmes **Léone Walter-Lévy** et **Hélène Breuil**, présentée par M. Paul Pascal.

La décomposition thermogravimétrique des bromures basiques d'aluminium, effectuée parallèlement à celle des chlorures (1), a donné des résultats analogues. Le bromure neutre hexahydraté et les sels les moins basiques et les plus hydratés se décomposent presque totalement de 200 à 400° à marche ascendante, de 100 à 200° à température constante. Toutefois, le passage de la phase amorphe ainsi formée aux variétés cristallines d'alumines de transition est plus net que pour les chlorures et se produit à température un peu plus élevée. Les sels les plus basiques et les moins hydratés subissent la décomposition la plus importante entre 400 et 500° et semblent donner directement les alumines de transition.

Les bromures basiques mis précédemment en évidence (2), lavés à l'alcool, gardent le même diagramme de rayons X et le même rapport stœchiométrique du brome à l'aluminium. L'alcool de lavage résiduel imprégnant les composés les moins basiques et les plus hydratés peut ensuite être évaporé à 25° sans altération du rapport de l'eau à l'aluminium, alors que le sel à 10 $Al(OH)_3$ se déshydrate et que les bromures à 16 et 135 AlOOH absorbent de l'eau.

Les thermolyses du bromure neutre et des sels $AlBr_3$, $2Al(OH)_3$, $6H_2O$; $2AlBr_3$, $7Al(OH)_3$, $14H_2O$ et $AlBr_3$, $4Al(OH)_3$, $6H_2O$ présentent, comme dans le cas des chlorures correspondants, un premier stade de décomposition importante, aboutissant à des phases amorphes et se produisant de 200 à 400° à température ascendante (*fig.* 1), de 100 à 200° à température constante (*fig.* 2).

Les courbes indiquent pour $AlBr_3$, $4Al(OH)_3$, $6H_2O$ la formation de deux composés intermédiaires, qui correspondent vraisemblablement aux hydrates à 4 et $2H_2O$ envisagés pour les chlorures. Toutefois, les résultats analytiques ne permettent pas d'établir leurs formules et les rœntgénogrammes des résidus de décomposition restent identiques à celui du sel initial, soit par pseudomorphisme, soit par retour de ces deux composés hygroscopiques à l'hydrate à $6H_2O$.

L'examen de la composition chimique des produits obtenus à température constante montrent que le rapport stœchiométrique du brome à l'aluminium prend une valeur minimale de 200 à 300°, alors que celui de l'eau à l'aluminium est maximal, il semble que la déficience en brome soit compensée par des oxhydryles ou des molécules d'eau, du fait que la perte totale décrit une courbe régulière (3). Dans le processus de décomposition lente à température fixe, ces rapports se maintiennent à peu près constants de 400 à 600°. Le rapport du brome à l'aluminium

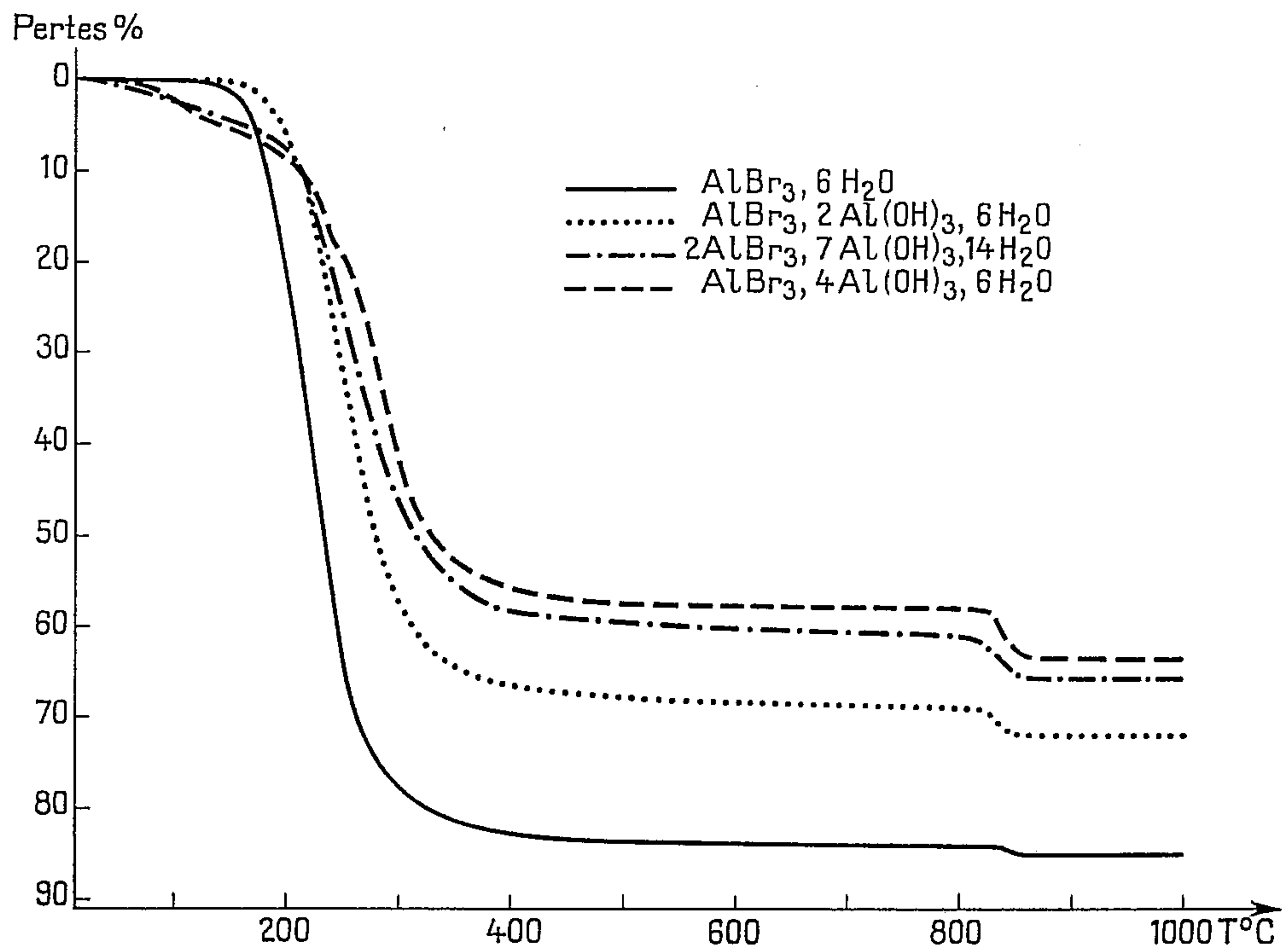

Pertes %
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
200
400
600
800
1000 T°C
AlBr3, 6 H2O
AlBr3, 2 Al(OH)3, 6 H2O
2AlBr3, 7 Al(OH)3, 14 H2O
AlBr3, 4 Al(OH)3, 6 H2O

Fig. 1.

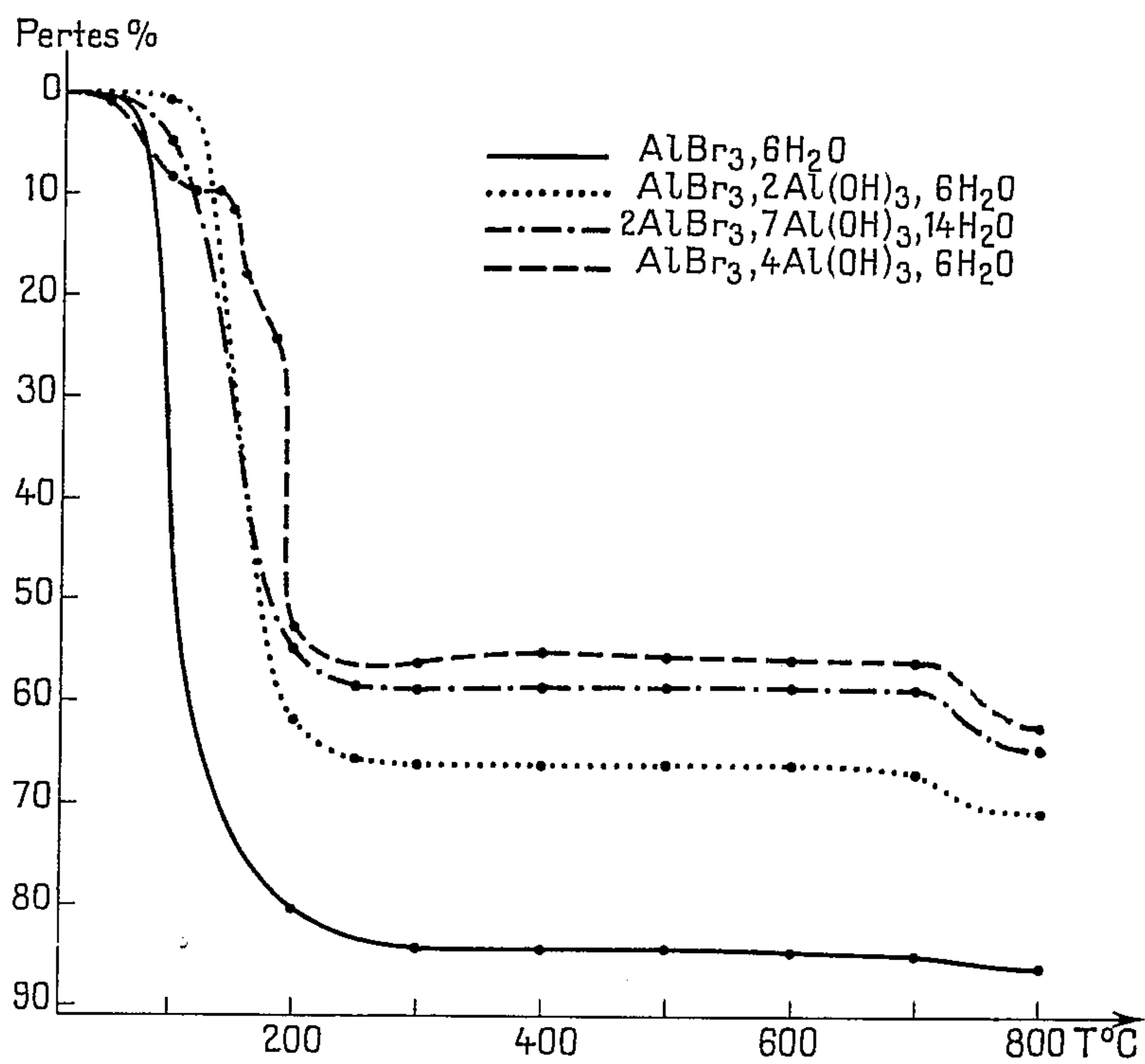

Pertes %
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
200
400
600
800 T°C
AlBr3, 6H2O
AlBr3, 2Al(OH)3, 6H2O
2AlBr3, 7Al(OH)3, 14H2O
AlBr3, 4Al(OH)3, 6H2O

Fig. 2.

augmente légèrement avec la basicité des sels de départ, passant de 0,075 à 0,125, ce qui exclut l'hypothèse de la formation d'un composé défini commun aux quatre sels.

Les phases amorphes, blanches jusqu'à 400°, deviennent jaunâtres à 500°, jaunes roux à 600 et 700° et se décolorent à 800°. L'apparition de la couleur ne paraît pas liée à un changement de composition chimique. Sa disparition est due à la formation des alumines de transition, indiquée par ailleurs par une branche de courbe à point d'inflexion très net.

Les alumines $\eta + \chi$ apparaissent d'abord, $\varkappa$ leur succède, pure et bien cristallisée rœntgénographiquement dans le cas des sels à 4 et $7Al(OH)_3$, et, en définitive, on obtient le corindon.

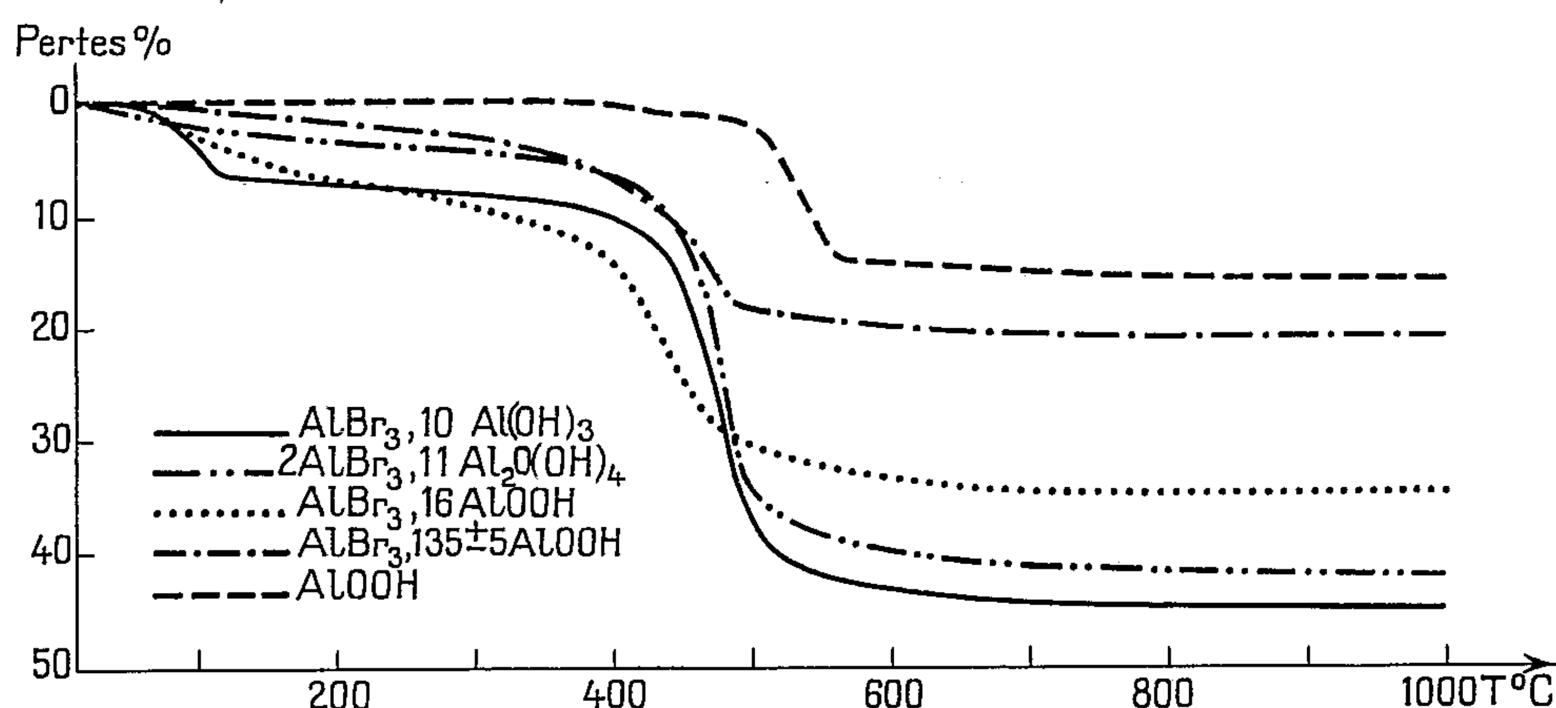


Fig. 3.

A température ascendante, ainsi que pour le chlorure correspondant, le sel $AlBr_3$, $10Al(OH)_3$ donne d'abord le sel $2AlBr_3$, $11Al_2O(OH)_4$, qui se décompose rapidement vers 400°. La décomposition majeure de $AlBr_3$, 16AlOOH et $AlBr_3$, 135 ± 5 AlOOH se produit également à cette température, moins élevée que pour celle de la boehmite artificielle [1] qui a lieu vers 500°. Pour ces trois bromures, les plus basiques et les moins hydratés, il semble y avoir passage direct aux alumines de transition (*fig.* 3). En effet, les courbes ne présentent pas l'inflexion caractéristique de la phase amorphe. Par ailleurs, à température constante, les diagrammes initiaux subsistent jusqu'à 300° et ceux de l'alumine η ou γ apparaissent dans les résidus obtenus à 400°. Il se forme successivement η, γ, θ et α pour $2AlCl_3$, $11Al_2O(OH)_4$ et $AlCl_3$, 16AlOOH, γ, θ et α pour le sel à 135 AlOOH.

Le mode de décomposition thermique des chlorures et des bromures basiques d'aluminium dépend donc principalement de leur degré d'hydratation. Les thermolyses des sels contenant de l'eau de cristallisation sont du type halogénure neutre hexahydraté, celles des composés anhydres

d'allure boehmite. La nature de l'halogène intervient peu; toutefois, les bromures se distinguent des chlorures par la stabilité plus grande de la phase amorphe et la proportion beaucoup plus forte de l'halogène dans les dégagements gazeux.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1286.

(2) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1525 et 251, 1960, p. 2950.

(3) Du moins pour le sel neutre et les deux composés les moins basiques.

(4) Celle-ci, préparée selon les conditions données antérieurement (2), contient un léger excès d'eau qu'elle perd de 400 à 450° comme le montre la courbe de décomposition représentée sur la figure 3.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Caen.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction progressive des ferrites de magnésium et de nickel.* Note [*] de Mlle **Nicole Wallet** et M. **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les équilibres de réduction du ferrite de magnésium et du ferrite de nickel ont été déterminés par étude de la variation isotherme de la conductivité électrique d'une pellicule d'oxyde déposée sur un support inerte.

La réduction progressive des ferrites de magnésium et de nickel a été suivie par étude de la variation isotherme de la résistance d'une pellicule de ferrite en équilibre avec une pression d'oxygène déterminée.

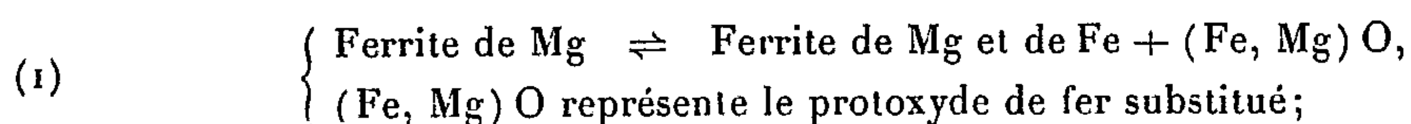
Les ferrites, en poudre finement divisée, sont déposés sur un support inerte constitué par une plaquette de glucine frittée. Les pressions d'oxygène, en équilibre avec les produits de réduction, varient de 1 à 10^{-20} atm.

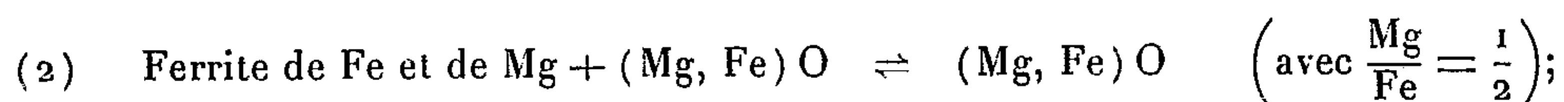
— les pressions d'oxygène supérieures à 10^{-6} atm sont réalisées en faisant passer, à débit constant dans le four laboratoire, des mélanges azote-oxygène de composition connue. La teneur en oxygène dans l'azote est déterminée à partir de la mesure de la conductivité électrique d'un fil de Cu_2O à 1050° [1];

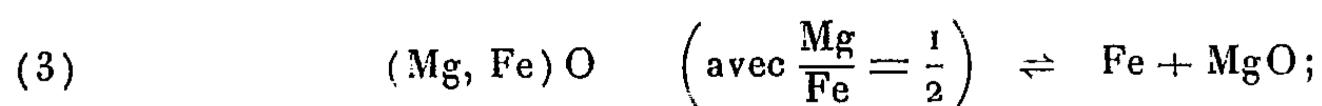
— les pressions d'oxygène inférieures à 10^{-6} atm sont obtenues au moyen de mélanges gazeux oxydoréducteurs H_2—H_2O et calculées à partir de l'équilibre $H_2O \rightleftharpoons H_2 + 1/2\, O_2$. On réalise les atmosphères très riches en vapeur d'eau en remplaçant l'hydrogène par un mélange hydrogène-azote, pauvre en hydrogène.

Les mesures de résistance de la couche de ferrite sont faites à température constante, quand l'équilibre entre la phase solide et l'atmosphère gazeuse est atteint. Les changements de phase qui interviennent durant les réductions sont indiqués par les discontinuités des courbes $R = f(PO_2)$. Les résultats observés directement par conductivité électrique sont contrôlés sur des produits trempés, par dosage chimique, et analyse radiocristallographique.

Ferrite de magnésium. — Entre 800 et 1200° les équilibres de réduction ont été mis en évidence :

(1)

$$\begin{cases} \text{Ferrite de Mg} \rightleftharpoons \text{Ferrite de Mg et de Fe} + (\text{Fe, Mg})\text{O}, \\ (\text{Fe, Mg})\text{O représente le protoxyde de fer substitué}; \end{cases}$$

(2)

$$\text{Ferrite de Fe et de Mg} + (\text{Mg, Fe})\text{O} \rightleftharpoons (\text{Mg, Fe})\text{O} \quad \left(\text{avec } \frac{\text{Mg}}{\text{Fe}} = \frac{1}{2}\right);$$

(3)

$$(\text{Mg, Fe})\text{O} \quad \left(\text{avec } \frac{\text{Mg}}{\text{Fe}} = \frac{1}{2}\right) \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{MgO};$$

avec trois constantes d'équilibre :

(1) $$\log PO_2 = 9\frac{10^3}{T} - 5,5,$$

(2) $$\log PO_2 = 28\frac{10^3}{T} - 8,7,$$

(3) $$\log PO_2 = 29\frac{10^3}{T} - 12,6.$$

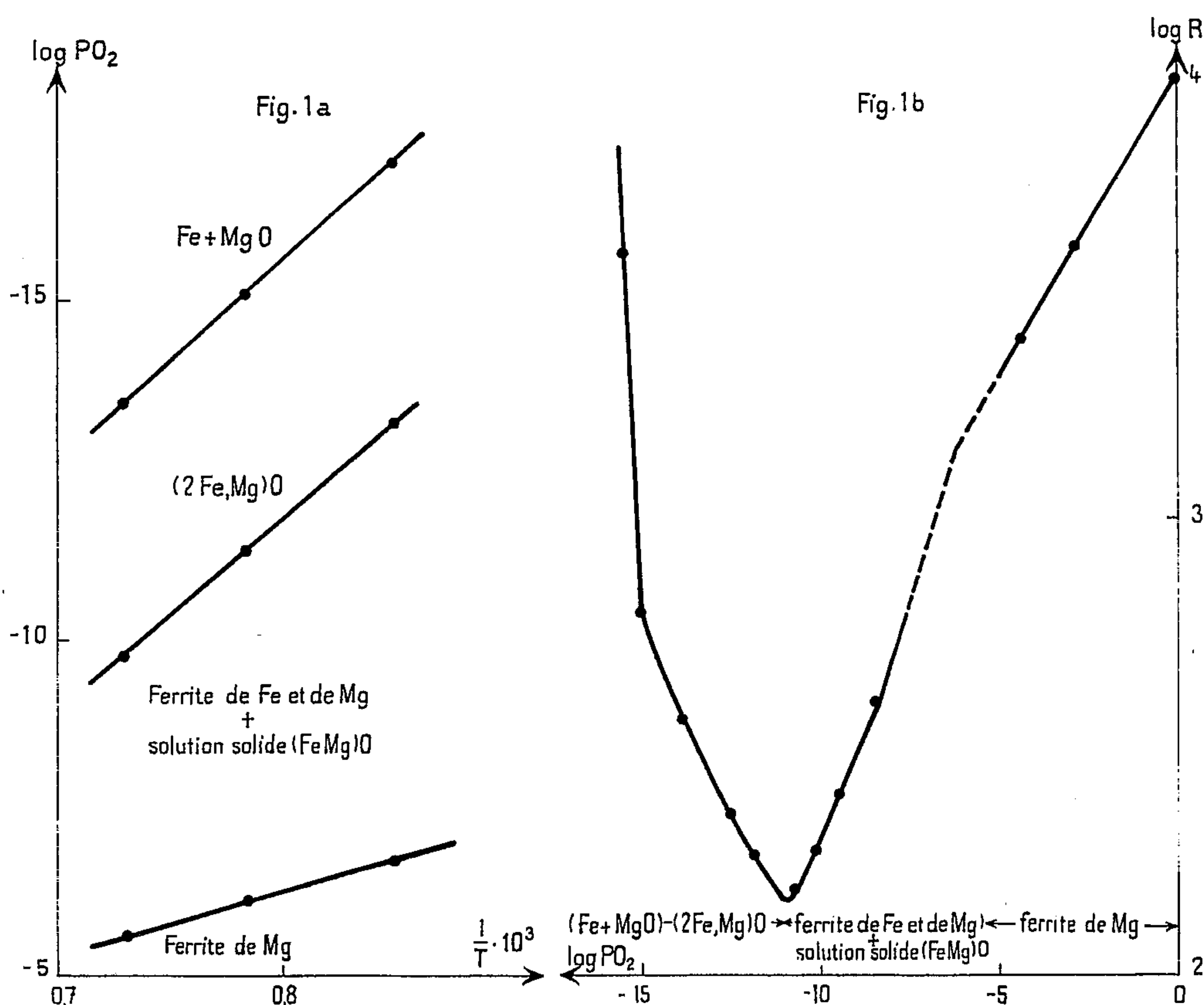
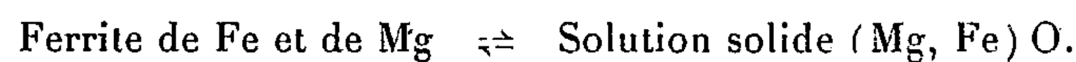


Fig. 1 *a*. — Diagramme d'équilibre des produits de réduction du ferrite de magnésium (axes log PO_2 — 1/T).

Fig. 1 *b*. — Étapes de la réduction du ferrite de magnésium suivie par variation de la résistance électrique d'une pellicule d'oxyde à 1 000°.

Nous déterminons ainsi dans le diagramme (PO_2, t°C ou mieux (log PO_2, 1/T) (*fig.* 1 *a*) quatre régions. Dans le domaine délimité par les équilibres (1) et (2), nous avons constaté qu'un équilibre s'établit entre le ferrite substitué et le protoxyde de fer substitué :



Ferrite de Fe et de Mg $\rightleftharpoons$ Solution solide (Mg, Fe) O.

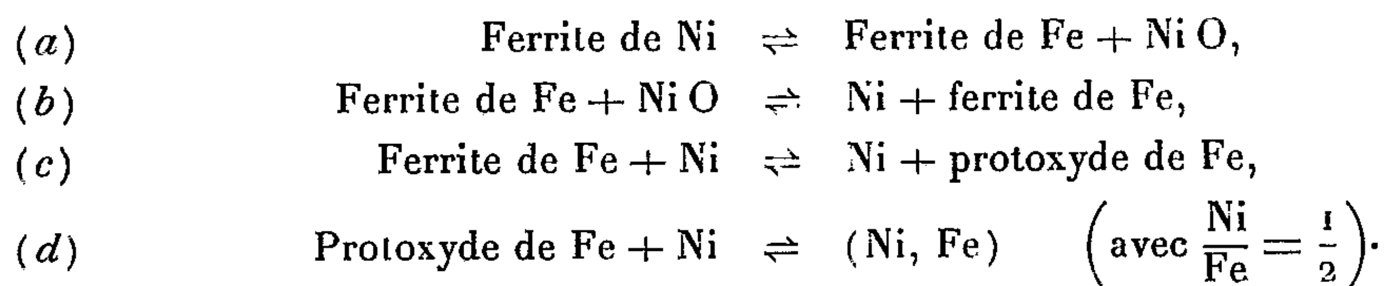
Dans cette région il existe pour chaque cation (Fe^{3+}, Fe^{2+} et Mg^{2+}) désigné schématiquement par M^+ des coefficients de partage

$$\gamma = \frac{(M^+)\ \text{ferrite}}{(M^+)\ \text{protoxyde}},$$

fonctions de la température et de la pression d'oxygène.

Nous avons indiqué sur la figure 1 *b* les résultats de la variation isotherme de la conductivité de la pellicule d'oxyde en fonction de la pression d'oxygène à 1000°.

Ferrite de nickel. — Les étapes de la réduction du ferrite de nickel sont différentes. Nous avons mis en évidence entre 800 et 1200° les équilibres suivants :



(*a*) Ferrite de Ni ⇌ Ferrite de Fe + Ni O,

(*b*) Ferrite de Fe + Ni O ⇌ Ni + ferrite de Fe,

(*c*) Ferrite de Fe + Ni ⇌ Ni + protoxyde de Fe,

(*d*) Protoxyde de Fe + Ni ⇌ (Ni, Fe) $\left(\text{avec } \frac{\text{Ni}}{\text{Fe}} = \frac{1}{2}\right)$.

Nous constatons qu'après l'apparition du ferrite de fer (magnétite) et de l'oxyde de nickel (équilibre *a*), les phénomènes de réduction sont ceux observés pour de la magnétite et de l'oxyde de nickel seuls.

La constante de l'équilibre (*a*) est égale à

$$\log PO_2 = 12,5\,\frac{10^3}{T} - 5,03.$$

Nous retrouvons pour les équations (*b*), (*c*) et (*d*) les valeurs précédemment déterminées par étude de la réduction séparée de l'oxyde de nickel et de la magnétite [(2), (3)].

Il est à noter que la méthode de la mesure de la variation isotherme de la résistance d'une pellicule d'oxyde déposés sur un support inerte permet d'étudier de façon commode les phénomènes de réduction et de déterminer le type des semi-conducteurs à haute température. Ainsi le ferrite de magnésium est un semi-conducteur du type *n* (à 1000° sa résistance varie comme $PO_2^{0,13}$) tandis que le ferrite de nickel est un semi conducteur du type *p* (à 1000° sa résistance varie comme $PO_2^{-0,06}$).

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) DUQUESNOY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 463; *Chimie analytique*, 44, 1962, p. 331-333.

(2) G. CHAUDRON, *Ann. Chim.*, 16, 1921, p. 221.

(3) KIUKKOLA et C. WAGNER, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 1957, p. 379.

(*E. N. S. C. L. et Collège Scientifique Universitaire d'Amiens.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les tellurures* L_3Te_4 *et* L_2Te_3 *des éléments des terres rares possédant le type cristallin du phosphure de thorium* Th_3P_4. Note (*) de Mme **Marie-Paule Pardo**, MM. **Jean Flahaut** et **Louis Domange**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le type cristallin du phosphure de thorium est caractéristique des sulfures et des séléniures des premiers éléments des terres rares. Pour le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme et le samarium, des solutions solides de type Th_3P_4 s'étendent entre les compositions $LX_{1,33}$ et $LX_{1,5}$ (L = métal, X = S ou Se) [(1), (2)]. Dans le cas de l'europium, une solution solide très étroite existe au voisinage de Eu_3S_4 (3). Aucun séléniure d'europium de type Th_3P_4 n'a pu être obtenu (4). Pour le gadolinium et le dysprosium, les solutions solides sont limitées au voisinage des composés trivalents L_2S_3 (1) ou dans un domaine situé en dehors des composés séléniés stœchiométriques (5).

La présente Note est consacrée à l'étude des combinaisons tellurées des éléments des terres rares possédant le type Th_3P_4. Ils sont décrits ici pour la première fois.

Composés L_3Te_4 ($LTe_{1,33}$). — Les cinq premiers éléments de la série des terres rares (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, samarium) forment avec le tellure des composés de formule $LTe_{1,33}$, qui possèdent la structure du phosphure de thorium Th_3P_4. Ces tellurures admettent pour paramètre *a* de leur réseau cubique les valeurs indiquées dans le tableau ci-après :

Paramètres des tellurures de type Th_3P_4 (en Å).

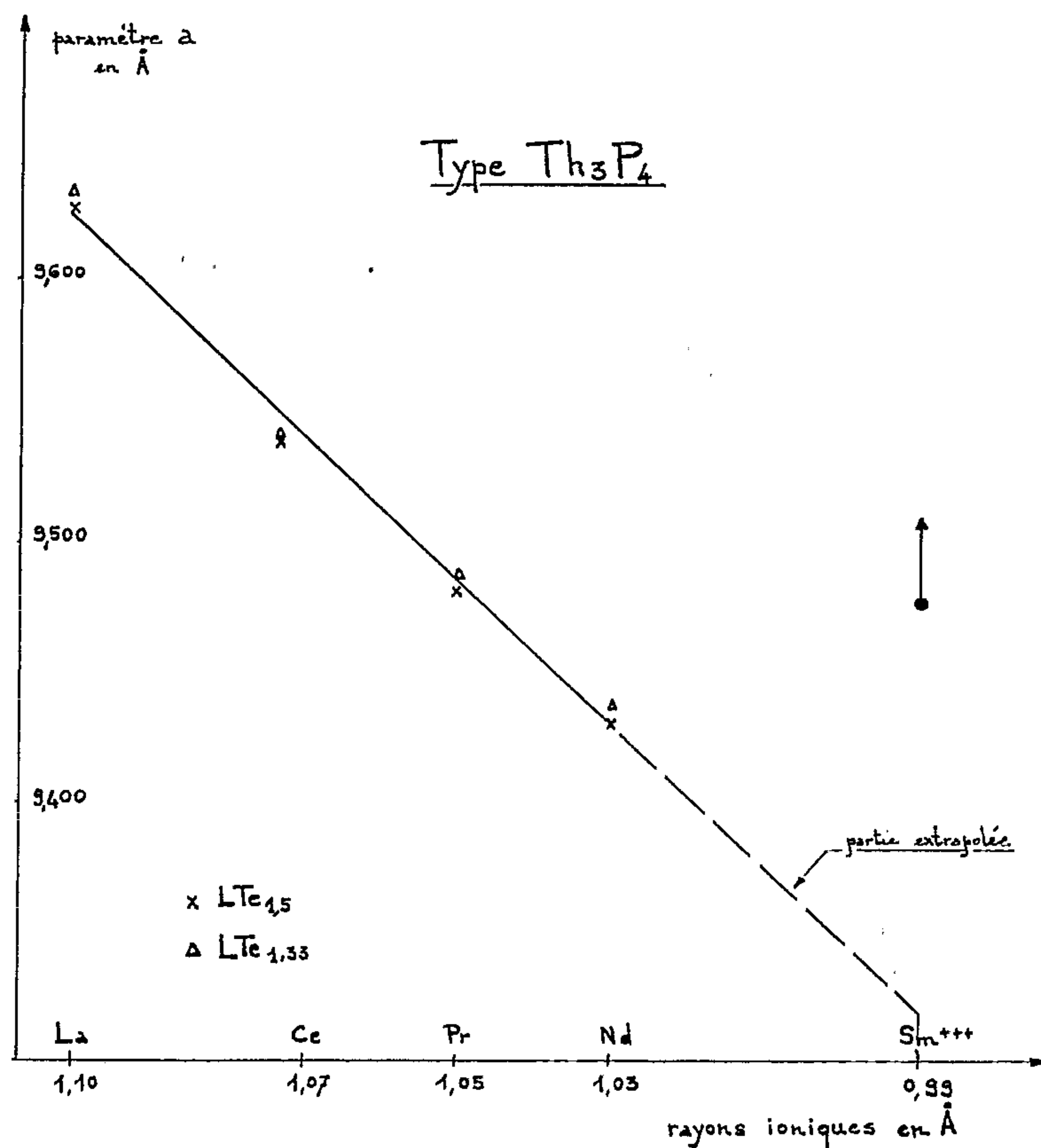
	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.
L_3Te_4........	9,634	9,540	9,487	9,438	9,506
L_2Te_3........	9,627	9,539	9,481	-	-

Les autres éléments des terres rares étudiés (gadolinium, dysprosium, yttrium) ne forment pas, avec le tellure, des composés définis du type Th_3P_4.

Dans le cas du tellurure de cérium Ce_3Te_4, la détermination de la susceptibilité magnétique rapportée à 1 at-g de métal permet de considérer que le cérium se trouve à l'état d'ions Ce^{3+}. La même observation a été faite pour les sulfures et les séléniures L_3X_4. Il faut admettre alors que l'excès de la charge positive des cations par rapport à la charge des anions est compensée par des liaisons métalliques. Ce_3Te_4 possède effectivement les propriétés caractéristiques d'un conducteur électrique métallique.

Les tellurures La_3Te_4, Pr_3Te_4, Nd_3Te_4 se comportent de la même façon que Ce_3Te_4.

Dans le cas du tellurure de samarium Sm_3Te_4, la susceptibilité atomique déduite de nos mesures ($X_a = 2\,650$ C. G. S.) correspond sensiblement à celle calculée ($X_a = 2\,570$ C. G. S.) à partir des susceptibilités des ions Sm^{2+} et Sm^{3+} mesurées dans le système tellure-samarium. Ainsi, dans Sm_3Te_4, comme dans Sm_3S_4 et Sm_3Se_4, figurent simultanément deux ions trivalents et un ion divalent du samarium. Le graphique donnant les valeurs des paramètres a des réseaux cubiques des tellurures des terres rares en fonction des rayons des ions trivalents confirme ce comportement singulier du



samarium. En effet, le point figuratif de Sm_3Te_4 est très au-dessus de la droite construite à partir des points figuratifs des tellurures $LTe_{1,33}$ des quatre premiers éléments. Ce fait est en accord avec l'existence dans sa molécule d'un ion Sm^{2+} plus volumineux que les ions Sm^{3+}.

Composés L_2Te_3 *et solutions solides* $LTe_{1,33}$-$LTe_{1,5}$. — Nous avons noté au cours de recherches antérieures [(1), (2), (4)] qu'on n'observe pas de variations de paramètres chez les sulfures et séléniures de lanthane, de cérium et de praséodyme dans l'intervalle $LX_{1,33}$-$LX_{1,5}$. Ceci s'explique par le fait que ces trois éléments des terres rares ne peuvent exister qu'à l'état d'ions trivalents.

En ce qui concerne les tellurures de ces mêmes terres rares nos essais montrent qu'il existe des phases de type Th_3P_4 pour la composition $LTe_{1,5}$.

Leurs paramètres sont donnés dans le tableau. Aux erreurs de mesure près (6.10^{-3} Å) ils sont identiques à ceux des composés L_3Te_4. Étant données, d'autre part, les observations relatives aux sulfures et séléniures relatées plus haut, l'existence des composés L_2Te_3 ne peut être prouvée avec les seuls examens cristallographiques. En effet les produits de composition $LTe_{1,5}$ pourraient être des mélanges du tellurure L_3Te_4 et du tellurure supérieur LTe_2 [6], ce dernier étant difficile à mettre en évidence sur les diagrammes de rayons X, par suite de sa faible proportion dans le mélange. Pour prouver l'existence du composé L_2Te_3 nous avons fait l'étude de la conductibilité électrique de tellurures de cérium de diverses compositions. Nous avons constaté que la résistivité électrique augmente considérablement au niveau de la composition $LTe_{1,5}$, qui est pratiquement un isolant électrique. Au contraire, les tellurures de composition supérieure ou inférieure à $LTe_{1,5}$ sont des conducteurs de type métallique. Ces propriétés isolantes s'expliquent par la présence de liaisons purement ioniques et établissent l'identité chimique du composé Ce_2Te_3. L'existence des composés La_2Te_3 et Pr_2Te_3 est prouvée de la même façon.

Les tellurures de néodyme Nd_2Te_3 et celui de gadolinium Gd_2Te_3 possèdent une structure cristalline, différente de celle de Th_3P_4, qui n'a pas pu encore être identifiée.

Le tellurure de samarium se comporte d'une façon particulière. L'existence simultanée des ions Sm^{2+} et Sm^{3+}, de rayons très différents l'un de l'autre, entraîne une variation linéaire des paramètres en fonction de la composition, dans toute l'étendue de la solution solide. Les produits de diverses compositions préparés à 1000°C et trempés, ont pour paramètres avec une approximation de 6.10^{-3} Å :

Composition.....	$SmTe_{1,33}$.	$SmTe_{1,36}$.	$SmTe_{1,44}$.	$SmTe_{1,50}$.
Å........	9,506	9,465	9,476	9,482

Le paramètre décroît depuis Sm_3Te_4 jusqu'à la composition approximative $SmTe_{1,38}$, puis reste sensiblement constant ($a = 9,479$ Å). La solution solide est donc limitée au voisinage de Sm_3Te_4 et n'atteint pas $SmTe_{1,5}$. De plus, le paramètre du composé hypothétique Sm_2Te_3 calculé par extrapolation à l'aide de la droite de la figure est $a = 9,32$ Å. Cette valeur est très inférieure à celle trouvée pour la composition $SmTe_{1,5}$. Ces faits prouvent que le composé Sm_2Te_3 n'existe pas.

La disparition du composé Sm_2X_3, lorsqu'on passe du sulfure au séléniure, puis au tellurure est en accord avec une observation faite dans le cas de l'europium. En effet, seul le sulfure Eu_3S_4 existe et aucun séléniure d'europium de type Th_3P_4 n'a pu être isolé. Pour ces deux éléments qui possèdent des ions divalents très stables on assiste dans la série des chalcogénures à une disparition progressive de la phase Th_3P_4. Ceci est encore

plus net dans le cas de l'europium que dans celui du samarium, et est en accord avec le fait que la stabilité de l'ion Eu^{2+} est supérieure à celle de Sm^{2+}.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) M. PICON, L. DOMANGE, J. FLAHAUT, Mme M. PATRIE et Mlle M. GUITTARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 221.

(2) A. BENACERRAF et Mlle M. GUITTARD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2012.

(3) J. FLAHAUT, L. DOMANGE et Mlle M. GUITTARD, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 697.

(4) A. BENACERRAF, *Thèse doctorat en Pharmacie*, Paris, 1959.

(5) Mlle M. GUITTARD, J. FLAHAUT et L. DOMANGE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 427.

(6) Mme M.-P. PARDO, J. FLAHAUT et L. DOMANGE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 953.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un tellurure de niobium*, $NbTe_2$. Note de M. **Marcel Chaigneau** et Mme **Monique Santarromana**, présentée par M. René Fabre.

Préparation de $NbTe_2$. Étude de quelques propriétés physiques et chimiques de ce composé.

Le tellurure de niobium $NbTe_2$ a fait l'objet de recherches en fonction de l'intérêt qu'il présente en Thermoélectricité ([1]). Cependant l'absence de référence sur sa préparation et ses propriétés chimiques nous a incités à communiquer les résultats de nos expériences dans ce domaine.

Ce composé est assez facilement préparé en faisant réagir un excès de tellure, préalablement purifié par sublimation, sur le niobium en poudre grossière. On opère en tube scellé sous vide par chauffage à 500° pendant 4 jours. L'excès de tellure est ensuite éliminé par sublimation à 450° avant d'ouvrir le tube.

L'analyse du tellurure ainsi obtenu présente quelques difficultés si l'on désire doser les deux éléments en partant d'une seule prise d'essai car la précipitation du niobium en présence de tellure par l'orthoxyquinoléine ou par le tanin conduit à des erreurs en excès pouvant atteindre 15 et même 23 %. Cela est dû à l'adsorption de sels minéraux — principalement de sulfates — dont la présence est inévitable en raison de l'attaque par l'acide sulfurique pour solubiliser la prise d'essai. Si cette dernière opération est effectuée par l'eau régale, l'élimination de l'acide nitrique est ensuite nécessaire avant de procéder à la précipitation du tellure et cela entraîne, malgré un chauffage modéré au bain-marie, une perte en chlorure de tellure responsable d'erreurs par défaut pouvant atteindre 3,0 %.

Nous avons donc opéré à partir de prises d'essais différentes, chacune d'elles étant réservée au dosage de l'un des deux éléments de la façon suivante. Pour le tellure : attaque par l'acide sulfurique qui conduit à une solution limpide, neutralisation par l'hydroxyde de potassium, addition d'acide oxalique pour complexer l'oxyde de niobium sous une forme soluble, puis d'acide acétique pour précipiter TeO_2 qui est filtré et pesé. Pour le niobium : attaque du produit par l'acide nitrique à chaud et évaporation à sec, à plusieurs reprises, puis additions d'acide bromhydrique et chauffage à siccité en renouvelant l'opération jusqu'à poids constant correspondant à Nb_2O_5.

Le tellurure de niobium obtenu répond à la formule $NbTe_2$ (calculé %, Te 73,31 ; Nb 26,69 ; trouvé %, Te 72,65-73,17 ; Nb 27,76).

C'est un composé microcristallin, de couleur noire, dont la densité picnométrique est égale à 7,4 (d_4^{20}). Le diagramme Debye-Scherrer permet

de relever les distances interréticulaires suivantes (en angströms) : 6,61 m; 3,31 f; 2,92 f; 2,85 F; 2,67 f; 2,55 ff; 2,294 F; 2,217 f; 2,058 f; 1,852 m; 1,818 mF; 1,657 f; 1,619 f; 1,544 mf. Il s'agit donc d'un composé cristallisé dans le système hexagonal (a = 10,60 Å; c = 20,00 Å). Il est stable à l'air, insoluble dans l'eau, attaqué très lentement à froid et rapidement à chaud par l'acide sulfurique concentré en donnant une solution incolore et limpide. L'acide nitrique concentré laisse un résidu de couleur grise qui disparaît par addition d'acide chlorhydrique. L'action d'acide nitrique au demi (d = 1,317) à la température ordinaire est très lente et conduit, après 66 jours, à un composé oxygéné (Nb : 32,63 %; Te : 57,42 %) qui est alors stable dans ces conditions. Les hydroxydes de sodium et de potassium en solution aqueuse concentrée et à l'ébullition, entraînent la formation de tellurates et de niobates alcalins solubles.

L'action de l'iode en excès, en tube scellé sous vide, à 150° pendant 24 h entraîne la formation de tétraiodure de tellure qu'on peut isoler par sublimation entre 200 et 250°. Le résidu, non volatil, est vraisemblablement un mélange d'iodures doubles qui a la composition centésimale suivante : I_2, 67,4 %; Nb, 10,9 %; Te, 21,9 %.

Le brome réagit instantanément à la température du laboratoire. Si la réaction est effectuée en présence d'air, il y a formation de tétrabromure et de dibromure de tellure ainsi que d'oxybromure de niobium. Par contre, si l'on opère sous vide en introduisant le brome dans une ampoule scellée qui est brisée au moment opportun, on peut isoler sans résidu, après séparation du brome en excès, des cristaux jaunes de tétrabromure de tellure (calculé %, Te 28,53; Br 71,47; trouvé %, Te 28,21 ; Br 69,16) et des cristaux orangés de pentabromure de niobium (calculé %, Nb 18,86; Br 81,14; trouvé %, Nb 19,10; Br 82,89).

De même, par action du chlore, à chaud, il se forme un mélange de tétrachlorure de tellure et d'oxychlorure ou de pentachlorure de niobium selon que la réaction est effectuée en présence ou en absence d'oxygène. Cependant, par sublimation en atmosphère d'azote, nous avons aussi isolé un composé parfaitement cristallisé répondant sensiblement à la formule 3 $TeCl_4$, 2 $NbCl_3$.

Par chauffage, sous vide, on observe la séparation du tellure à partir de 500°, mais à cette température le phénomène est extrêmement lent. Par contre, à 750°, on obtient la libération de la totalité du tellure en deux mois environ. Dans ce cas, le diagramme Debye-Scherrer du résidu donne les distances interréticulaires de l'oxyde NbO_2 dont la formation peut être liée à l'action des traces d'oxygène et de vapeur d'eau qui restent fixées sur les parois du tube de quartz après chaque ouverture de l'appareil, en vue de suivre la réaction (28 opérations). Par contre en débutant sous hydrogène et en poursuivant sous vide, à 625° sans interruption pendant deux mois et demi, on obtient un composé gris foncé, pulvérulent, répondant à la formule $NbTe_{1,076}$ et dont le diagramme est le suivant : 6,61 F; 3,42 f;

3,31 F; 2,91 F; 2,85 FF; 2,74 f; 2,66 ff; 2,61 ff; 2,55 f; 2,290 F; 2,205 m; 2,054 f; 1,849 m; 1,815 m; 1,773 f; 1,749 f; 1,657 m; 1,619 m.

Il semble bien, dans les conditions où nous avons opéré, que la zone thermique de stabilité d'un tellurure NbTe est relativement très étroite, ce qui serait en accord avec les observations déjà faites par diffraction des rayons X qui ont révélé plusieurs phases entre $NbTe_{0,18}$ et $NbTe_4$ (2).

Signalons, en outre, que nous avons cherché à préparer des tellurures de niobium en réduisant le pentoxyde de niobium par divers tellurures tels que MgTe. Ces recherches ne nous ont conduits jusqu'alors qu'à des composés ternaires oxygénés dont l'étude est poursuivie.

(1) L. H. Brixner, Communication au *XVIIIe Congrès international de Chimie pure et appliquée*, Montréal, Canada, 6-12 août 1961.

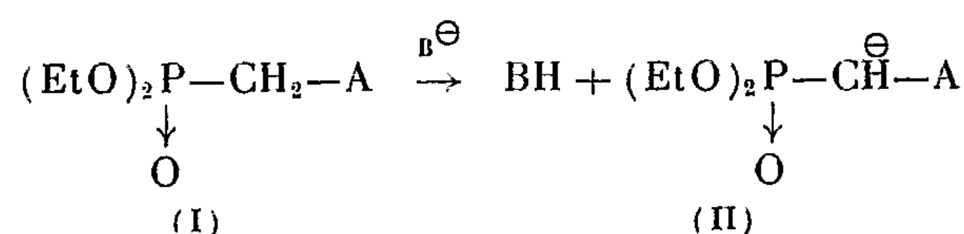
(2) L. A. Grigoryan, Yn. P. Simanov et A. V. Novoselova, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 135, 1960, p. 1133-1134.

(Laboratoire des Gaz du C. N. R. S., Faculté de Pharmacie, Paris.)

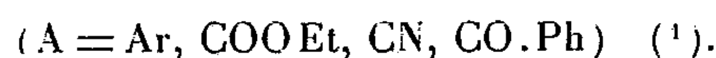
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de cétones α-éthyléniques et α-cyclo-propaniques à partir de β-cétophosphonates.* Note (*) de MM. **Henri Normant** et **Georges Sturtz**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action du carbanion β-cétophosphonate sur les cétones conduit aux cétones α-éthyléniques. Dans les mêmes conditions, les époxydes engendrent des cétones α-cyclopropaniques.

Les phosphonates (I) donnent des carbanions (II) sous l'action des bases fortes,



quand le substituant A est attracteur d'électrons



A notre connaissance un seul exemple a été signalé à propos des α-cétophosphonates, celui où A = CO.Ph. Les β-cétophosphonates à groupement acyle (A = .COR) sont devenus accessibles à la suite de nos travaux (2). Le carbanion (II) avec A = $COCH_3$ a été préparé en traitant le phosphonate correspondant (I) par une suspension d'hydrure de sodium ($B^{\ominus} = H^{\ominus}$) en milieux divers (diméthoxy-1.2 éthane, tétrahydrofuranne, diméthylformamide) vers 10-15°. Sa formation est aisément suivie par le dégagement d'hydrogène formé; elle est plus rapide qu'avec A = COOEt, ce qui est en relation avec la valeur, également plus élevée, du déplacement chimique mesuré sur les spectres R. M. N. de ces composés (3).

Le carbanion ainsi formé réagit sur le groupe carbonyle des cétones en engendrant un anion phosphate et une cétone éthylénique (*fig.* A).

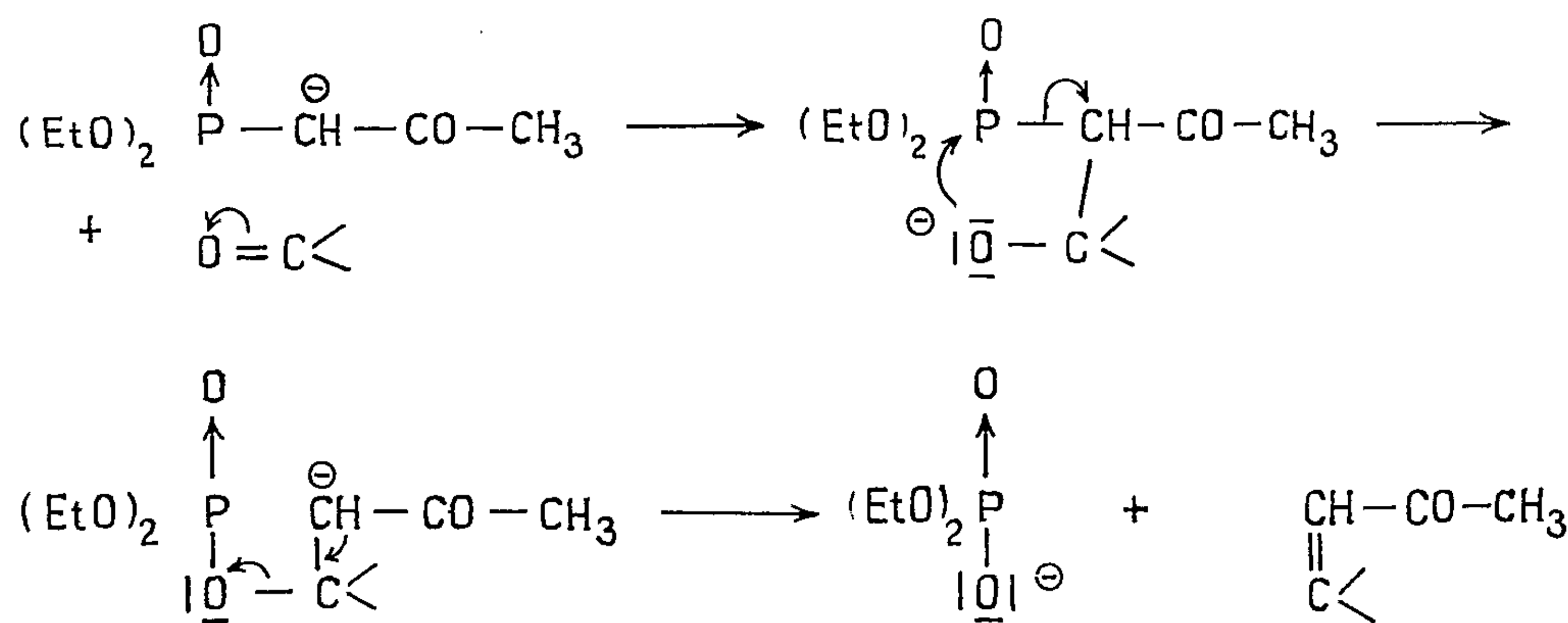


Fig. A.

Les cétones préparées selon ce procédé sont décrites dans le tableau I ainsi que leurs dérivés cristallisés [2.4-dinitrophénylhydrazones (DNP) ou semi-carbazones (S. C.].

TABLEAU I.

Cétones éthyléniques.

	Composition.	É (°C/mm).	n_D^t.	d_4^t.	Rdt %.	Isomères α.	Isomères β.	Dérivés F (°C).	N % calc.	N % tr.
$CH_3-CO-CH=C(CH_3)(C_5H_{11})$	$C_{10}H_{18}O$	85/11	1,4509/18	0,868	61	70	30	SC, 100	19,90	20,20
$CH_3-CO-CH=C(CH_3)(C_6H_5)$ ([a])	$C_{11}H_{12}O$	124/11	1,5550/19	1,027	46	85	15	DNP, 190	16,46	16,68
$CH_3-CO-CH=C(CH_3)-(CH_2)_2-CH=C(CH_3)_2$ ([b])	$C_{11}H_{18}O$	94/11	1,4725/19	0,899	54	80	20	SC, 70	18,82	19,01
$CH_3-CO-CH=C$ (cycle) ([c])	$C_8H_{12}O$	70/10	1,4730/20	0,942	16	20	80	SC, 190	23,19	23,29
$CH_3-CO-CH=C$ (cycle) ([d])	$C_9H_{14}O$	83/12	1,4805/20	0,945	70	35	65	SC, 142	21,52	21,45
$CH_3-CO-CH=C$ (cycle, CH_3)	$C_{10}H_{16}O$	95/17	1,4750/21	0,935	40	23	77	SC, 152	20,08	19,80
$CH_3-CO-C(CH_3)=C$ (cycle)	$C_{10}H_{16}O$	86/11	1,4720/17	0,943	60	0	100	SC, 173	20,08	19,88

([a]) M. JULIA, *Ann. Chim.*, (12), 5, 1950, p. 595.
([b]) Magdeleine MOUSSERON-CANET, M. MOUSSERON et J. BOCH, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 597.
([c]) KON et LINSTEAD, *J. Chem. Soc.*, 127, p. 820.
([d]) JUPP, KON et LOCKTON, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 1639.

L'étude infrarouge ou ultraviolette montre que les cétones ainsi obtenues sont des mélanges d'isomères α et β, en accord avec les observations antérieures ([4]). La chromatographie en phase vapeur a permis d'évaluer les pourcentages approximatifs des deux formes.

Par un mécanisme, assez voisin, le carbanion peut attaquer les époxydes en donnant des cétones α-cyclopropaniques (tableau II). (*fig.* B).

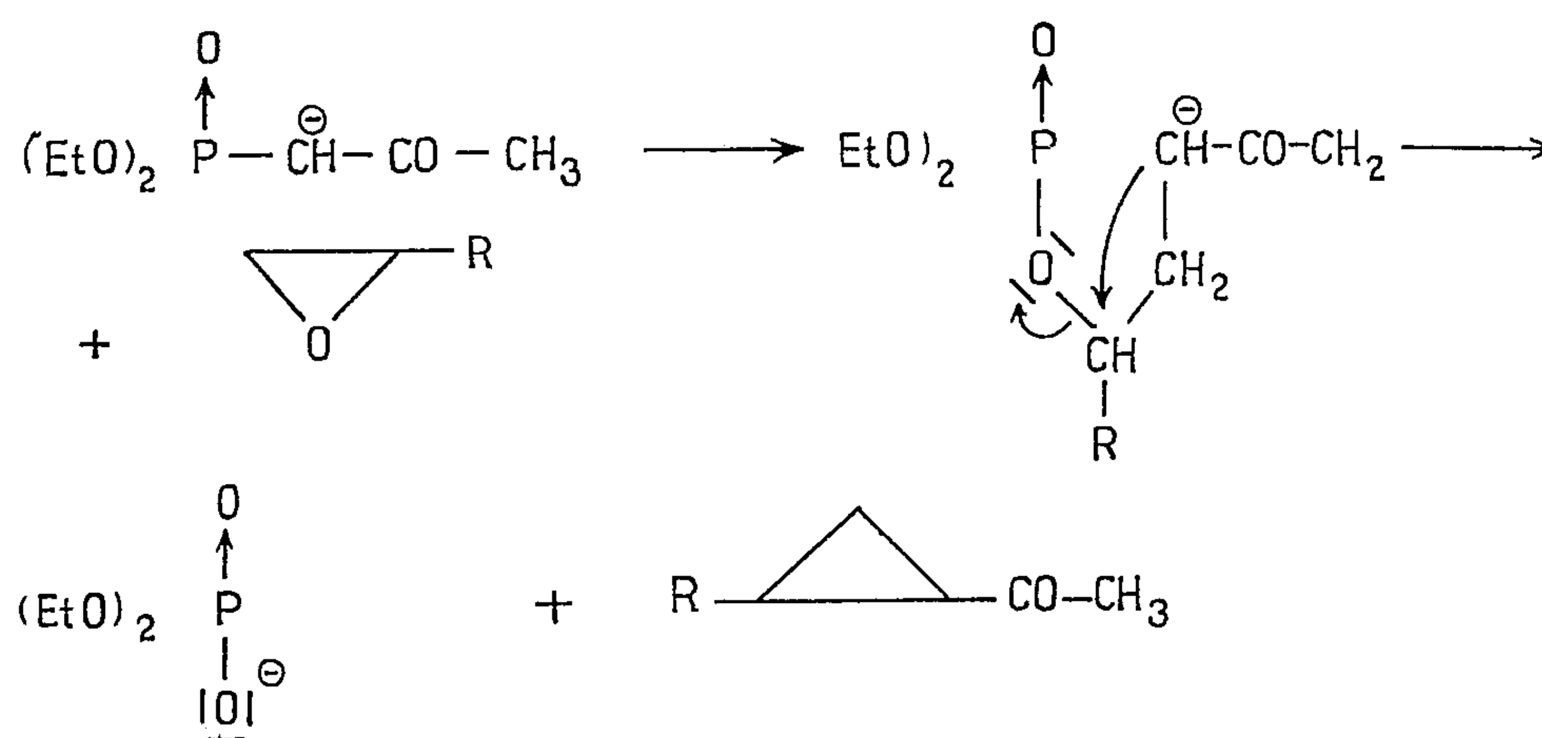


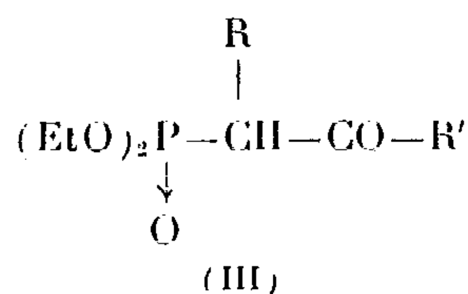
Fig. B.

TABLEAU II.

Cétones α-cyclopropaniques.

	Composition.	É (°C/mm).	n_D^t.	d_4^t.	Rdt %.	F (°C).	N % calc.	N % tr.
CH_3-CO–cyclopropane–C_6H_5 ([5])...	$C_{11}H_{12}O$	83/1	1,5300/17	1,035	37	SC, 140	19,34	18,97
CH_3-CO–cyclopropane–CH_3 ([6])....	$C_6H_{10}O$	62/85	1,4270/19	0,879	49	DNP, 86	20,06	20,20

Les recherches sont poursuivies sur la réactivité des phosphonates substitués (III) :



vis-à-vis des composés carbonylés, des halohydrines, et des oxydes cycliques divers.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) W. S. WADSWORTH Jr et W. D. EMMONS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1961, p. 1733.

(2) H. NORMANT et G. STURTZ, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2366.

(3) Mme H. DAVID, Mlle G. MARTIN, G. MAVEL et G. STURTZ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 1616.

(4) KON, ABOTT et SATCHELL, *J. Chem. Soc. London*, 1928, p. 2514.

(5) STANLEY C. BUNCE et J. B. CLOKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2248.

(6) M. JULIA, S. JULIA et J. AMAUDRIC DU CHAFFAUT, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1735.

(Faculté des Sciences, Sorbonne, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité des carbodiimides : leur application à l'estérification des phénols.* Note (*) de MM. **André Buzas**, **Christian Égnell** et **Pierre Fréon**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'estérification des phénols est particulièrement facile en présence de dicyclohexylcarbodiimide, la réaction pouvant être effectuée, le plus souvent, avec des rendements de l'ordre de 90 % à la température de 0°C.

Nous avons récemment étudié les conditions opératoires les plus favorables aux réactions d'amidification des amines (1) et d'estérification des alcools (2) par les acides, en présence de dicyclohexylcarbodiimide.

Le parallélisme entre ces deux réactions permet les comparaisons suivantes :

Les amines aromatiques sont généralement celles qui s'amidifient le plus facilement dans ces conditions, sauf si elles sont très encombrées. La nature de l'acide utilisé, par contre, ne paraît pas influencer sensiblement le cours de la réaction.

D'autre part, bien que sensiblement plus lente que l'amidification, l'estérification des alcools est généralement facile aussi à réaliser, et avec tous les types d'alcools, même tertiaires, à condition, dans ce dernier cas, d'opérer en présence de pyridine. Il faut, cependant, signaler qu'avec les acides aliphatiques simples et l'acide benzoïque, les rendements restent nettement moins bons qu'avec les mêmes acides porteurs de substituants « acidifiants ».

Ces résultats semblent laisser prévoir une estérification aisée des phénols, et seul le *p*-nitrophénol ayant été estérifié, à notre connaissance, de cette façon et dans des conditions assez particulières (3), nous avons entrepris un examen d'ensemble des possibilités de cette réaction.

Les premiers essais nous ayant montré que l'estérification est au moins aussi rapide que dans le cas des alcools, nous avons utilisé les mêmes conditions opératoires que pour ces derniers (2) :

L'estérification des phénols a été réalisée en maintenant 24 h, à une température voisine de 0°C, le mélange équimoléculaire : phénol-acide-dicyclohexylcarbodiimide, en solution dans le tétrahydrofuranne ou le dichloréthane.

Dans une série d'essais parallèles, il a été ajouté, comme dans le cas des alcools, une molécule de pyridine, afin d'observer s'il en résulte aussi une amélioration des rendements en ester.

Les résultats résumés dans le tableau ci-dessous ont été obtenus avec des phénols simples, l'hydroquinone et des phénols nitrés, en présence de divers acides.

Rendements en esters %.

—

Acides.

Phénols	Chlor-acétique.	Trichlor-acétique.	Phényl-acétique.	Benzoïque.	*p*.Nitro-benzoïque.	3-5 di-Nitro-benzoïque.	Propio-nique.	(*n*) Butyrique.
⟨⟩—OH	52 (86)	-	51 (92)	41 (43)	70 (77)	-	-	41 (79)
O—H ⟨⟩⟨⟩	58 (94)	-	54 (92)	43 (46)	-	-	-	-
⟨⟩⟨⟩—OH	57 (97)	-	54 (92)	46 (46)	-	-	-	42 (75)
HO—⟨⟩—OH (*)	51 (99)	-	50 (91)	41 (40)	-	-	-	44 (67)
NO_2 ⟨⟩—OH	69 (90)	-	71 (92)	69 (68)	-	-	-	-
NO_2—⟨⟩—OH	90 (84)	41 (**)	92 (95)	78 (83)	84 (92)	86 (94)	72 (85)	-
NO_2 NO_2—⟨⟩—OH	81 (81)	-	-	-	-	-	-	-

(*) Diesters.

(**) L'acide trichloracétique précipite la pyridine.

(Les rendements indiqués entre parenthèses correspondent aux résultats obtenus avec addition équimoléculaire de pyridine).

Ces résultats permettent les remarques suivantes :

1° *Nature du phénol.* — Tous les phénols étudiés ont pu être estérifiés avec des rendements variant de 40 à 90 %, souvent meilleurs que dans le cas des alcools. D'une façon générale, les phénols simples conduisent à des rendements de l'ordre de 40 à 60 % au minimum. Ceux-ci atteignent 70 à 90 % avec les phénols nitrés.

2° *Nature de l'acide.* — Les acides aliphatiques simples et l'acide benzoïque ne conduisent qu'à des rendements de 40 à 45 %. Cependant, si le phénol ou l'acide benzoïque est nitré, le rendement passe à 70-90 %.

3° *Influence de la pyridine.* — Comme pour l'estérification des alcools, l'addition de pyridine améliore presque toujours le rendement. Seul l'acide benzoïque résiste à cette influence, comme dans le cas des alcools. Par contre, avec les acides aliphatiques simples, l'amélioration est considérable, le rendement passant de 40 à 75 % environ, contrairement à ce qu'on observe avec les alcools.

Conclusions. — Si l'on excepte l'estérification par l'acide benzoïque des phénols non nitrés, dont les rendements ne sont que de 40 à 45 %,

et ceci même en présence de pyridine, dans tous les autres cas, l'ester est obtenu avec des rendements de l'ordre de 70 à 99 %. En présence de pyridine ils sont le plus souvent supérieurs à 90 %.

L'emploi du dicyclohexylcarbodiimide est donc très recommandable pour l'estérification des phénols. Il est particulièrement intéressant dans le cas de produits fragiles, la réaction s'effectuant vers 0°C.

On peut même proposer cette réaction pour la caractérisation des phénols ou des acides. Dans les deux cas l'addition systématique de pyridine est à conseiller. Pour caractériser les phénols, on peut choisir l'acide monochloracétique, l'acide phénylacétique ou l'acide *p*-nitrobenzoïque, par exemple. Pour caractériser les acides, le *p*-nitrophénol semble l'un des meilleurs réactifs.

Les esters sont rapidement obtenus cristallisés à l'état assez pur. Leur purification par recristallisation est facile, et ils permettent de repasser sans difficulté aux acides et aux phénols correspondants.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 896.

(2) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 945.

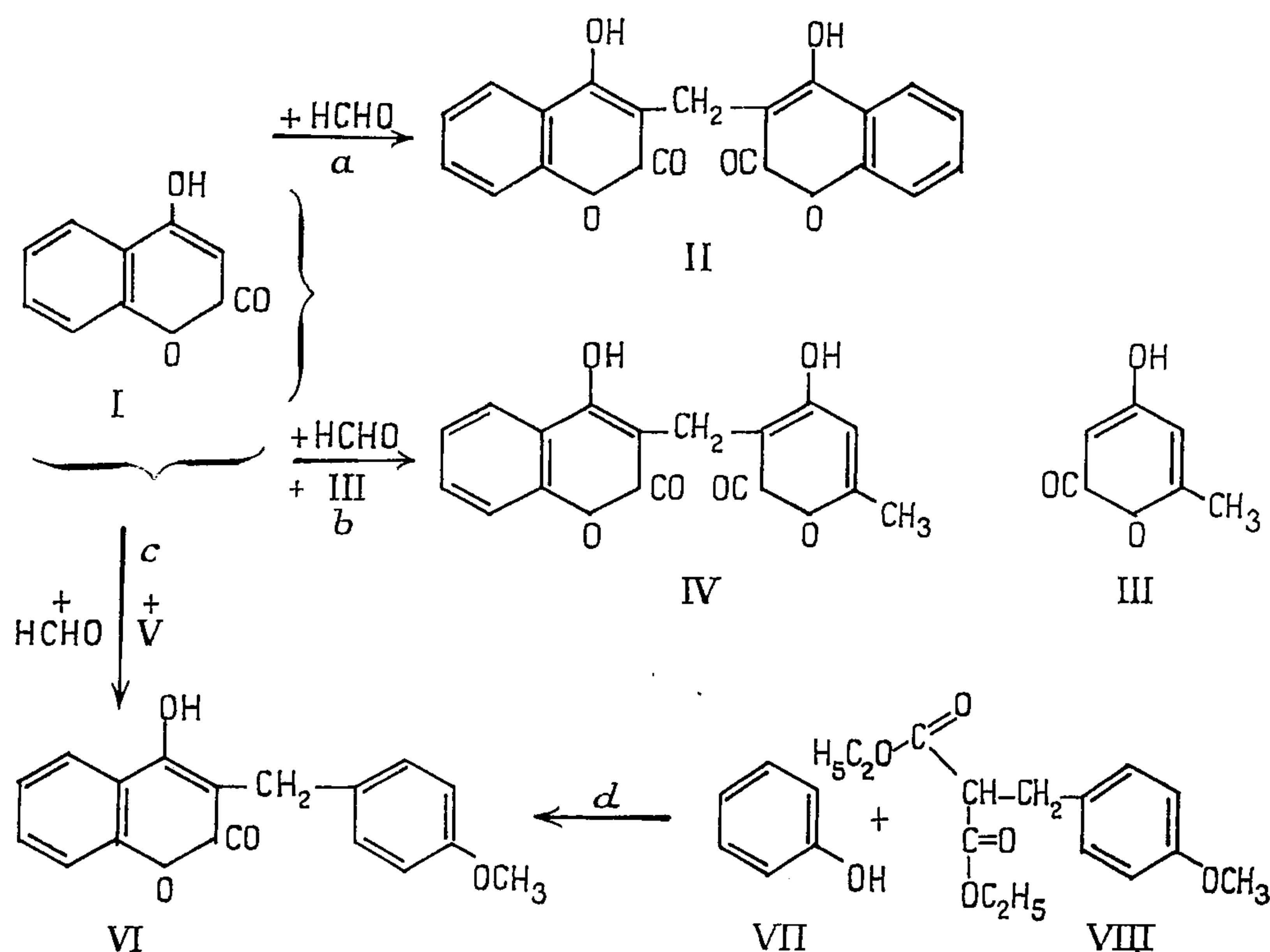
(3) M. Bodanszky, J. Meienhofer et V. du Vignaud, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3195; M. Bodanszky et V. du Vignaud, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5688.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'arylméthylation de l'hydroxy-4 coumarine.* Note (*) de Mme **Colette Deschamps-Vallet** et M. **Charles Mentzer**, présentée par M. Roger Heim.

En présence de trioxyméthylène et d'anisole, l'hydroxy-4 coumarine peut être arylméthylée en position 3, avec formation de (méthoxy-4 benzyl)-3 hydroxy-4 coumarine, dont la structure a été prouvée par comparaison avec un échantillon préparé selon une méthode différente. Le degré de généralité de la réaction d'arylméthylation semble limité pour le moment.

Il a pu être établi au cours de recherches antérieures que l'action du formol sur l'hydroxy-4 coumarine (I) peut aboutir non seulement au dicoumarol symétrique (II), mais également à un composé dissymétrique à condition d'ajouter au milieu une substance ayant un hydrogène mobile susceptible de s'éliminer dans les conditions expérimentales choisies, c'est-à-dire en milieu aqueux, à 100°. C'est ainsi que l'addition d'hydroxy-4 méthyl-6 α pyrone (III) a permis de synthétiser le dérivé (IV) qui résulte également de l'action de (III) sur une base de Mannich de (I) [(1), (2)].



Par la suite, Hellmann et Schröder ont modifié ce mode de condensation asymétrique en opérant au sein de l'acide acétique, ce qui a permis à ces auteurs de fixer en position 3 de l'hydroxy-4 coumarine non seulement des substituants hétérocycliques, mais également des restes aromatiques

comme la dihydrorésorcine ([3]). L'arylméthylation de (I) au moyen de méthyléthers de monophénols appartenant à la série benzénique n'avait pas été tentée jusqu'ici, à notre connaissance tout au moins. Nous venons maintenant de trouver qu'en chauffant une solution d'hydroxy-4 coumarine ([4]) en présence d'anisole (V) et de trioxyméthylène dans l'acide propionique, il se forme non seulement du dicoumarol (II) qui est toujours le principal produit de la condensation, mais également de la (méthoxy-4 benzyl)-3 hydroxy-4 coumarine, dont le rendement peut atteindre 20 % dans les meilleures conditions.

La structure de (VI) a pu être prouvée sans ambiguïté par comparaison à un échantillon authentique préparé selon le procédé de condensation thermique, en partant de l'ester malonique (VIII) (réaction *d*).

L'éther méthylique de l'orthocrésol se comporte de la même façon que l'anisole dans ce genre de condensation dissymétrique.

Enfin il a été possible également de greffer le phénol en position 3 de l'hydroxy-4 coumarine, mais dans ce cas la condensation ne présente pas beaucoup d'intérêt, car l'(hydroxy-2 benzyl)-3 hydroxy-4 coumarine qui en résulte peut être synthétisée bien plus aisément grâce à la méthode récemment décrite par D. Molho ([5]) qui fait appel aux bases de Mannich de (I).

Notons pour terminer que le procédé de condensation asymétrique que nous venons de mentionner ne se laisse pas d'emblée généraliser à l'ensemble des éthers phénoliques. Les conditions expérimentales varient en effet d'un exemple à l'autre, et doivent être mises au point d'une façon systématique dans chaque cas particulier.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — (*Méthoxy-4 benzyl*)-3 *hydroxy-4 coumarine* $C_{17}H_{14}O_4$. — *a. Par arylméthylation :* Une solution renfermant 0,04 mol (6,48 g) d'hydroxy-4 coumarine, 0,04 mol (4,32 g) d'anisole et 0,04 mol (1,2 g) de trioxyméthylène dans 120 ml d'acide propionique, est chauffée au reflux pendant 30 mn. Le dicoumarol (II), insoluble, est filtré à chaud, et le résidu de l'évaporation du filtrat est recristallisé dans le méthanol. Rdt 20 %; F 187° [Litt. 185-186° ([6])]. Analyse : calculé %, C 72,33; H 5,00; trouvé %, C 72,67; H 5,15. Ultraviolet : maximum à 212, 285 et 310 mμ; minimum à 245 et 290 mμ;

b. Par condensation thermique : Un mélange de 0,05 mol (5 g) de phénol sec et de 0,05 mol (14 g) de méthoxy-4 benzylmalonate d'éthyle est chauffé sous azote pendant 6 h à 270°, dans un appareil muni d'un déflegmateur permettant à l'alcool de s'éliminer au fur et à mesure de sa libération. Le produit formé est extrait par une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 5 %; après acidification de cette solution, le précipité est recristallisé dans l'acétate d'éthyle. Rdt 45 %; F 187°, non abaissé par mélange avec le produit obtenu par arylméthylation de l'hydroxy-4 coumarine. Les spectres infrarouges des deux produits sont identiques.

(*Méthoxy-4, méthyl-3 benzyl*)-3 *hydroxy-4 coumarine* $C_{18}H_{16}O_4$ par arylméthylation selon la technique précédemment décrite, mais en remplaçant l'anisole par l'éther méthylique de l'*o*-crésol. Rdt 5 % seulement; F 229° (inconnu litt.). Analyse : calculé %, C 72,96; H 5,44; trouvé %, C 72,90; H 5,41. Ultraviolet : maximum à 213, 282 et 307 mμ; minimum à 245 et 290 mμ.

(*Hydroxy-2 benzyl*)-3 *hydroxy-4 coumarine* $C_{16}H_{12}O_4$ (par arylméthylation). — En remplaçant l'anisole par du phénol, et en chauffant 3 h dans l'acide propionique au reflux,

ce composé se forme avec un rendement de 10 %. F 233°. Analyse : calculé %, C 71,63; H 4,51; trouvé %, C 71,62; H 4,93. Ultraviolet : maximum à 212, 280 et 307 mμ; minimum à 250 et 290 mμ.

Sa structure a été prouvée par comparaison avec l'échantillon préparé par D. Molho au moyen de la base de Mannich du phénol et de l'hydroxy-4 coumarine ([5]).

(*) Séance du 11 février 1963.

([1]) C. MENTZER, *Thèse Sciences naturelles*, Paris, 1947, p. 57.

([2]) D. MOLHO et C. MENTZER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1344.

([3]) H. HELLMANN et M. SCHRÖDER, *Liebigs Ann.*, 641, 1961, p. 72-75 et 75-77.

([4]) Les Laboratoires Geigy nous ont procuré l'hydroxy-4 coumarine.

([5]) D. MOLHO, *Bull. Soc. Chim.*, 12, 1961, p. 1417-1423.

([6]) E. ZIEGLER et U. ROSSMANN, *Monatsh.*, 88, 1957, p. 25-34.

(Laboratoire de Chimie du Muséum National d'Histoire Naturelle.)

GÉOLOGIE. — *La série cristallophyllienne du massif de la forêt de Castillon (Ariège).* Note de M. **Jean Thiébaut**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans la zone nord-pyrénéenne, entre les vallées du Salat et du Lez, le massif de la forêt de Castillon est à peu près entièrement constitué par des formations gneissiques, qui, en dehors d'une note de E. Raguin [1], n'ont guère fait l'objet d'études pétrographiques. Des travaux récents m'ont permis d'établir la succession suivante :

1. A la base de cette série, affleurent des leptynites grenatifères, qui constituent, d'une part, toute la partie orientale du massif et, d'autre part, au Sud-Est, la région comprise entre Sentenac et le port de la Corre. Ces leptynites ont un faible pendage vers l'Ouest ou le Nord-Ouest. Du point de vue minéralogique, elles sont fondamentalement constituées par du quartz, un *feldspath potassique fortement perthitique à petit angle d'axes* (2 Vx compris entre 55 et 62°), de l'albite, du *grenat almandin* et souvent de la *sillimanite* en prismes larges, courts et généralement isolés; la biotite est rare ou absente. Dans cette zone, on peut noter quelques rares lentilles d'amphibolites sans grande extension.

2. Au-dessus de ces leptynites, on trouve des gneiss, avec un pendage identique, très bien développés près des granges de Héran. Dans ces gneiss, des lits extrêmement riches en grenat, sillimanite et biotite alternent avec d'autres dont la composition est à peu près identique à celle des leptynites sous-jacentes.

3. Surmontant, soit les gneiss de Héran, soit directement les leptynites, existe un vaste ensemble de migmatites généralement grenatifères dont le faciès varie assez rapidement d'un point à un autre, à la limite des anatexites et des embréchites. Localement, au Sud de Castillon, ces migmatites passent à un granite. Les pendages qu'on peut observer sont le plus généralement faibles et toujours dirigés vers le Nord-Ouest. Les différenciations pegmatitiques sont nombreuses et prennent une certaine extension dans la région du cap de Bouirex, les bancs d'amphibolite sont relativement fréquents, mais sans extension latérale ni verticale. La composition minéralogique varie peu; on rencontre toujours du quartz, du *microcline* (2 Vx comprise entre 72 et 80°), de l'albite ou de l'oligoclase, du grenat et de la *biotite.* Dans la partie occidentale du massif, on note, en plus, de la muscovite et un peu de sillimanite en paquets de fibres flexueuses.

Si la paragenèse des migmatites est assez banale et très proche de celle des anatexites des massifs voisins, il n'en est pas de même de la constitution minéralogique des leptynites, qui correspond au « faciès granulite » de P. Eskola. De telles formations étaient inconnues dans les Pyrénées jusqu'en 1958, date à laquelle une série très comparable, du moins dans sa partie inférieure, à celle du massif de la forêt de Castillon, fut décrite dans

le massif de l'Agly par G. Guitard et E. Raguin ([2]). Ces auteurs avaient d'ailleurs déjà noté la possibilité de certaines analogies entres les séries cristallophylliennes de ces deux massifs; mes observations semblent confirmer pleinement ce point de vue.

Une conclusion d'ordre tectonique doit aussi être tirée de l'analyse qui vient d'être faite : nous avons vu, en effet, que les formations métamorphiques correspondant aux faciès les plus profonds constituent la partie orientale du massif de la forêt de Castillon. Entre les vallées de l'Ariège et du Salet, une disposition analogue est réalisée dans le massif des Trois Seigneurs ([3]), où le substratum gneissique affleure à l'Est, tandis qu'à l'Ouest le granite d'Ercé, en partie masqué par des sédiments du Crétacé supérieur, est intrusif dans des pélites gothlandiennes. Or, c'est une distance de moins de 2 km qui sépare les bordures occidentale du massif des Trois Seigneurs et orientale de celui de la forêt de Castillon. On est donc logiquement conduit à admettre l'*existence d'un très important accident du socle entre ces deux massifs*, accident qui confère une autonomie tectonique absolue à chacun d'entre eux.

En étudiant les caractères du métamorphisme des terrains secondaires de ces régions, J. Ravier ([4]) avait été conduit à admettre l'hypothèse d'une telle autonomie tectonique. Le résultat de mes études sur le socle gneissique est en parfait accord avec cette hypothèse.

([1]) E. Raguin, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1938, p. 323-324.
([2]) G. Guitard et E. Raguin, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2385.
([3]) J. Thiébaut, *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, 91, 1956, p. 49-92.
([4]) J. Ravier, *Mém. Soc. géol. Fr.*, 88, n° 86, 1959, 247 pages.

PÉTROGRAPHIE. — *Caractères pétrographiques et pétrochimiques du granite du massif du Rochail (secteur Nord-Ouest du massif du Pelvoux, Isère).* Note (*) de MM. **Robert Michel** et **Jean-Marie Buffière**, transmise par M. Léon Moret.

Le massif du Rochail est constitué par un granite calco-alcalin monzonitique, qui se différencie localement en « protogine » par autopneumatolyse.

Le batholite granitique du Pelvoux forme non seulement, sur une étendue de près de 200 km², les parties sommitales et centrales du Haut-Massif, étudié par P. Bellair (¹), mais il surgit encore, au sein de la série cristallophyllienne encaissante, en plusieurs massifs secondaires, tels ceux du Combeynot au Nord-Est, de fond Turbat-Muzelle à l'Ouest, du Rochail au Nord-Ouest. Ce dernier, qui n'avait pas fait jusqu'à présent l'objet d'études pétrographiques et pétrochimiques, affleure sur environ 30 km². Il est limité à l'Est par la vallée du Vénéon, au Sud par les lacs du Lauvitel, de Plan Vianney et du Vallon, à l'Ouest par le synclinal mésozoïque d'Ornon — Bourg-d'Oisans, au Nord par la vallée de la Romanche; cependant, sur la rive droite de cette rivière, on le voit encore, disparaissant sous la série cristallophyllienne des Grandes-Rousses, au Clapier d'Auris.

Malgré les actions de la tectonique alpine, qui a soulevé le massif granitique à partir du Sud, l'a légèrement incliné vers l'Est et l'a rendu chevauchant sur sa couverture vers le Nord, on peut se rendre facilement compte, et en maints endroits, que le contact entre granite et schistes cristallins encaissants (migmatites et gneiss de Bourg-d'Oisans au Nord, gneiss de la série du Pelvoux au Sud) est très nettement discordant, sans aucune zone de passage progressif. La présence de quelques petites apophyses granitiques et de nombreux filons d'aplite, issus du massif de granite et pénétrant les schistes cristallins encaissants, confirme le mode de gisement intrusif et discordant, malgré l'absence, tout à fait normale ici, d'auréole de métamorphisme de contact.

Au point de vue pétrographique, le granite présente deux faciès bien différents :

1° *le granite du Rochail*, qui constitue la majeure partie du massif, est un granite gris clair, de grain moyen, relativement homogène. En lames minces, on peut constater l'existence d'une phase de cristallisation ancienne représentée par l'apatite, la biotite (parfois légèrement chloritisée en bordure et riche en inclusions de zircon, rutile et apatite), le quartz en grandes plages à extinction onduleuse, le plagioclase (An 8-25) en sections subautomorphes localement séricitisées et souvent myrmékitisées. La seconde phase comporte du quartz en plages vermiculiformes ou en liseré autour de la biotite et des feldspaths, et du microcline potassique ($-2V = 80\text{-}84°$) en plages xénomorphes pouvant englober tous les minéraux précédents, très finement perthitique (« cryptoperthite » de P. Termier) ou au contraire en facules antiperthitiques dans le plagioclase. La structure est grenue, à plagioclases subautomorphes.

2° *le granite du Clapier*, défini au Clapier d'Auris par P. Giraud ([2]), est localisé à la périphérie Nord du massif. Il se distingue par son grain généralement plus grossier, à tendance porphyroïde, et surtout par sa coloration due à la présence de microcline rosé, de plagioclase verdi et de biotite chloritisée : c'est le faciès décrit dans le Haut-Massif sous le nom de « protogine » du Pelvoux. La composition minéralogique est identique à celle du granite du Rochail avec, comme seuls caractères distinctifs, le saupoudrage du microcline potassique par de très fines paillettes d'hématite, la chloritisation plus avancée et quasi générale de la biotite et la saussuritisation commençante des plagioclases. De plus le granite du Clapier présente souvent une structure cataclastique, probablement d'acquisition récente et favorisée, sans doute, par son gisement en bordure du massif.

Entre ces deux faciès, il n'existe jamais de contact franc et nous n'avons jamais rencontré d'enclaves de l'un dans l'autre; par contre tous deux renferment des enclaves de « syénite du Lauvitel », que nous avons étudiées récemment ([3]). Entre les deux granites se présente toujours une zone de transition très diffuse montrant qu'il s'agit d'une simple mais notable variation de faciès pétrographique.

Au point de vue chimique, nous donnons ci-dessous deux analyses nouvelles provenant d'échantillons prélevés, pour le granite du Rochail (A), dans la falaise à l'Ouest des Gauchoirs (vallée du Vénéon), pour le granite du Clapier (B), à la cascade de la Pisse (analyste : J. M. Buffière). Ces deux analyses présentent quelques différences : dans le granite du Clapier on note une prépondérance du fer ferrique sur le fer ferreux, ce qui est très probablement en relation avec les inclusions ferrugineuses colorant le microcline, une teneur moindre en alumine et en chaux, contre-balancée par une teneur plus grande en alcalins, parmi lesquels la potasse est toujours dominante. Cependant dans les deux cas les valeurs des paramètres de Lacroix [A = I.(3) 4.2.3'; B = I.4.(1) 2.3] sont très voisines et caractéristiques de granites calco-alcalins monzonitiques. L'analyse chimique souligne donc la proche parenté des deux faciès, ce qui correspond bien aux observations microscopiques.

	A.	B.	C.	D.		A.	B.	C.	D.
SiO_2....	69,80	69,30	67,00	74,92	K_2O.....	3,50	4,35	5,00	4,80
Al_2O_3...	16,80	14,80	16,00	13,58	TiO_2....	0,45	0,30	0,54	0,24
Fe_2O_3...	1,30	1,90	2,70	0,63	P_2O_5.....	0,20	0,20	–	–
FeO	1,30	0,90	0,36	0,64	MnO	0,00	0,00	0,03	0,12
MgO....	0,50	1,70	0,80	0,42	H_2O+...	0,70	0,65	2,00	0,66
CaO....	1,60	1,10	1,20	0,53	H_2O-...	0,15	0,10		
Na_2O....	3,15	4,05	4,80	3,57	TOTAL..	99,45	99,35	100,43	100,11

D'un point de vue plus général, ces analyses se rapprochent assez de celle du granite du massif de Fond Turbat-Muzelle [C = I.4'.(1) 2.3'; P. Bellair ([1])]. Par contre elles sont différentes des analyses du granite du Pelvoux proprement dit [D = I.(3) 4.1'.3; moyenne de dix analyses, P. Bellair ([1])], qui révèlent un granite alcalin. Il semble donc, jusqu'à plus ample informé, que les coupoles adventives occidentales du batholite granitique du Pelvoux sont caractérisées par une teneur en CaO plus

importante, qui les classe parmi les granites monzonitiques et non parmi les granites alcalins, comme le granite du Haut-Massif.

Quant aux légères modifications minéralogiques et chimiques constatées dans le granite du Clapier, par rapport au granite du Rochail, elles pourraient être attribuées à première vue à une rétromorphose d'âge alpin ou tardi-hercynien, comme c'est le cas fréquemment dans les massifs cristallins externes des Alpes occidentales. Cependant, l'allure du gisement du granite du Clapier en « bouffées de pipe », à l'échelle du massif, au sein du granite du Rochail, le passage extrêmement progressif entre les deux faciès, enfin l'absence de minéraux de néoformation caractéristiques de la rétromorphose régionale (phengite, pennine, par exemple), nous conduisent à penser que le granite du Clapier doit ses particularités à des phénomènes d'autopneumatolyse ayant eu lieu à la fin de la mise en place du granite. Ces caractères rapprochent beaucoup, pétrographiquement parlant, le granite du massif du Rochail de celui du massif de Baveno (Alpes italiennes) où de tels phénomènes, d'ailleurs plus intenses, ont été minutieusement étudiés par P. Galitelli (4).

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) *Mém. Service Carte géol. Fr.*, 1948, 350 pages.

(2) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 2, 1952, p. 379-402.

(3) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 225-227.

(4) *Mem. Soc. Toscana Sc. Nat., Pisa*, 46, 1937, p. 150-226.

(*Laboratoire de Géologie et Minéralogie, Faculté des Sciences de Grenoble.*)

GÉOPHYSIQUE MARINE. — *Sur l'identification des marqueurs de la réfraction sismique dans le golfe du Lion.* Note (*) de M. **Tomi Schwaetzer**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Les mesures de vitesse effectuées à l'intérieur des sondages pétroliers terrestres du pourtour du golfe du Lion semblent démontrer que les marqueurs mis en évidence par une récente étude de réfraction sismique marine (1) ne correspondent pas au Miocène, au Jurassique, au socle granitique respectivement, mais plutôt au Pliocène, au Tertiaire inférieur et au Jurassique.

Muraour, Merle et Ducrot (2) ont effectué, en janvier 1962, une étude de réfraction sismique dans le golfe du Lion [(1), (3)]. L'objet de ces travaux paraît concerner surtout l'Océanographie et même la Physique du globe, mais il semble que les résultats puissent éventuellement intéresser les géophysiciens pétroliers.

A ma connaissance, la prospection pétrolière dans le golfe du Lion s'est bornée, jusqu'à présent, à une seule campagne de réflexion sismique, exécutée en 1956 par la C. E. P. (4) et dont les résultats furent assez décevants. Par contre, de nombreux sondages ont été forés à partir de 1946 par la C. E. P. et par d'autres Compagnies dans le pourtour du golfe (Camargue, Languedoc, Roussillon). De très nombreux indices, toutefois sans possibilité d'exploitation commerciale, ont été mis en évidence. Ce serait donc très intéressant pour la géophysique pétrolière que la réfraction sismique pût permettre la prospection des structures sous-marine du golfe du Lion.

Les études de Muraour, Merle et Ducrot ont permis de reconnaître, d'après les vitesses correspondantes, quatre formations distinctes, qui, selon les auteurs, seraient les suivantes :

V_1 = 1 650 m/s : « Sédiments non consolidés », Quaternaire;

V_2 = 2 425 m/s : « Sédiments semi-consolidés », Vindobonien (Miocène supérieur) et autres étages du Tertiaire supérieur;

V_3 = 4 000 m/s : « Formation consolidées-Calcaires secondaires »;

V_4 = 5 400 m/s : « Seconde formation consolidée, Granite au sens large du terme ».

Si nous considérons le golfe du Lion comme un ensemble géologique totalement distinct de son pourtour continental (Camargue, Languedoc, Roussillon), les seuls résultats de la géophysique pétrolière pouvant être rapprochés de ceux de M. Muraour sont les interprétations des ΔT publiées par O. Leenhardt [(5), (6)]. Ce dernier met également en évidence deux vitesses V_1 et V_2 qui sont du même ordre de grandeur que les vitesses V_1 et V_2 de l'étude par réfraction. Étant donné cependant l'absence actuelle de forages en mer, on ne possède aucune donnée directe concernant les couches inframiocènes.

Si, par contre, nous admettons, d'après M. Bourcart, que l'emplacement actuel de la ligne côtière n'est en somme qu'un accident géographique, et que le plateau continental du golfe du Lion continue insensiblement la Camargue et le Languedoc, nous avons le droit d'extrapoler au large les renseignements fournis sur le littoral par la Géophysique pétrolière.

Pour identifier les marqueurs de réfractions, nous pouvons utiliser les mesures de vitesse obtenues par sismosondages, surtout par CVL et Sonics, dans les forages terrestres.

1° L'analyse des mesures CVL dans les sondages côtiers (Beauduc 1, Isles 1, Marette 1, Saintes-Maries de la Mer 1, Montblanc 101, etc.) montre que :

a. le Plaisancien (Pliocène inférieur), puissant de plusieurs centaines de mètres, est caractérisé par une vitesse verticale de 2 300 m/s en moyenne;

b. dans le Vindobonien (Miocène supérieur) la vitesse verticale est supérieure à 3 000 m/s;

c. dans la série Calcaréo-Salifère (Oligocène supérieur ?) la vitesse verticale excède 4 000 m/s;

d. dans les calcaires du Crétacé inférieur et du Jurassique les vitesses sont de l'ordre de :

6 000 m/s (Urgonien-Crétacé inférieur);
5 700 m/s (Jurassique supérieur);
5 400 m/s (Jurassique moyen);
5 800 m/s (Jurassique inférieur).

2° Les vitesses mesurées par sismosondage dans d'autres forages côtiers, quoique un peu moins précises, confirment ces résultats.

3° Les vitesses déterminées dans les calcaires jurassiques des sondages plus éloignés de la côte (Gard, Basses-Alpes, etc.) sont encore plus élevées et dépassent souvent 5 900 m/s. Une légère diminution de la vitesse en direction du Sud ne peut donc pas être exclue.

Tenant compte de ces mesures ainsi que de l'influence de l'anisotropie [1], et puisque nous admettons la continuité géologique entre le littoral et le plateau continental, il ne subsiste que l'alternative suivante :

A. Admettre une diminution très notable des vitesses dans le Secondaire et le Tertiaire, du Nord vers le Sud;

B. Accepter de remonter dans la série stratigraphique les marqueurs mis en évidence par Muraour et ses collaborateurs, ce qui conduirait à l'interprétation qui suit :

V_1 = 1 650 m/s : Sédiments non consolidés, Quaternaire;
V_2 = 2 425 m/s : Plaisancien (Pliocène inférieur);
V_3 = 4 000 m/s : Diverses séries du Tertiaire inférieur et du Rogniacien;
V_4 = 5 400 m/s : Calcaires Jurassiques (peut-être Crétacé inférieur).

Il est à noter que cette interprétation augmente considérablement l'épaisseur de la série sédimentaire, donc l'intérêt pétrolier de la plate-forme

continentale. Par contre, suivant cette façon de voir, la profondeur des objectifs secondaires et primaires s'accroît notablement.

Si, comme je crois, la vitesse V_4 caractérise les calcaires jurassiques, l'interprétation risque d'être quelque peu délicate lors de futures campagnes de réfraction marine. Le système jurassique comporte, en effet, des étages calcaires plus ou moins puissants, alternant avec des niveaux marneux à plus faible vitesse. Ainsi qu'on a constaté dans le bassin parisien, il arrive alors que l'amincissement d'un des étages calcaires au-dessous d'un « niveau critique » entraîne une diminution d'amplitude de la première arrivée à un point tel qu'elle peut passer inaperçue, qu'un autre marqueur sous-jacent est alors confondu avec le premier et qu'il en résulte de graves erreurs d'interprétation.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) P. MURAOUR, J. MERLE et J. DUCROT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2801.

(2) Laboratoire de Géophysique appliquée, Université de Montpellier.

(3) P. MURAOUR, J. MERLE et J. DUCROT, *Bull. Inst. océan. Monaco*, n° 1245, 25 septembre 1962.

(4) Compagnie d'Exploration Pétrolière, Chambourcy, Seine-et-Oise.

(5) O. LEENHARDT, *Thèse*, Paris, 1962.

(6) O. LEENHARDT, Communication présentée au 23e *Congrès de la European Association of Exploration Geophysicists*, Wiesbaden, 12 décembre 1962.

(7) Le coefficient d'anisotropie, normalement ≥ 1, se définit par le rapport des vitesses horizontale et verticale.

(*Laboratoire de Géophysique appliquée, Université de Paris.*)

MÉCANIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *La formation de nuages et de pluie par convection contrôlée.* Note de MM. **Henri Dessens** et **Jean Vaillant**, présentée par M. Charles Maurain.

En s'appuyant sur des données d'observations et d'expériences, les auteurs précisent les conditions à satisfaire pour organiser un centre de convection créateur de nuages et de pluies. Ils proposent de faire éventuellement appel à un appoint momentané de chaleur de combustion pour concentrer l'énergie solaire accumulée dans l'instabilité des couches atmosphériques basses.

L'utilisation de l'énergie solaire en vue de l'obtention de nuages et de pluies a été préconisée par H. Dessoliers dès 1908 (1). L'un de nous a introduit les mêmes principes dans la science actuelle (2); l'autre, avec le concours de divers collaborateurs, a accumulé des observations sur la convection naturelle [(3), (4)] et a entrepris une expérimentation sur la convection provoquée en faisant appel, soit exclusivement à l'énergie solaire (5), soit à l'énergie solaire exaltée par un supplément momentané et intense d'énergie thermique de combustion [(6), (7)]. Ces expériences et observations nous permettent de déclarer que la convection contrôlée ouvre, pour l'intervention sur les phénomènes météorologiques, une voie actuellement plus prometteuse que les techniques d'ensemencement des nuages. L'objet de cette Note est de dégager de nos observations et expériences les recommandations en vue d'une expérimentation systématique qui ne saurait plus être longtemps différée, le but ultime de celle-ci devant être en effet de fournir des moyens d'action contrôlée et raisonnable, admissible pour certaines régions du globe, en vue de prévenir ou atténuer certaines violences de la nature (sécheresses prolongées, désertification, inondations catastrophiques, ouragans, cyclones).

1. *Situation géographique de l'aire artificielle de convection.* — Rappelons qu'il s'agit d'aménager une superficie de façon qu'elle subisse un échauffement solaire supérieur de plusieurs degrés Celsius à celui de l'environnement; une convection privilégiée se produit au-dessus de l'aire de surchauffe; cette convection se substitue, en la dominant, à la convection sporadique et anarchique qui se produirait sans l'aménagement.

Le principal obstacle au succès de l'entreprise est le vent. L'expérience devra donc être effectuée dans une région à vents faibles entre le sol et l'altitude probable des sommets de nuages capables de donner de la pluie; comme la condensation nuageuse fournit à la convection un puissant relais énergétique (600 cal/g d'eau condensée), c'est surtout entre le sol et la base des nuages convectifs que la faiblesse des vents constitue la condition primordiale. Avec des vents très faibles, nous avons pu observer au Sahara la formation d'un cumulus dont la base était à 2 400 m au-dessus de l'incendie du puits de gaz de Gassi-Touil.

Le vent entre le sol et la base des nuages n'étant jamais nul, il est évident que la deuxième condition favorable, non indépendante de la première, est une hauteur aussi faible que possible du niveau de condensation. Cela revient à dire que les régions propices sont des régions à forte humidité relative près du sol.

Avec des vents faibles et une forte humidité relative, l'aire de surchauffe solaire donne un cumulus attaché à l'aire mais déporté sous le vent de l'aire. Si le vent est plus fort ou l'humidité plus faible, le couplage entre l'aire et le nuage est plus lâche, une relaxation périodique se produit, aboutissant à la formation d'une file de cumulus ([3]). Il faudra donc choisir l'emplacement de l'aire de façon que les cumulus soient entraînés par les vents dominants au-dessus d'une région à arroser ou à placer à l'ombre des nuages. On recherchera, par contre, une disposition telle que les nuages plus ou moins entraînés ne portent pas ombre sur l'aire aménagée.

Il sera enfin très important de ne pas tenter l'expérience en un site voisin d'un puissant foyer convectif naturel (chaîne de montagnes), la concurrence du foyer naturel rendant inopérant l'aménagement, d'importance forcément limitée, de l'aire artificielle.

Les conditions d'humidité élevée des couches basses et de faiblesse et de régularité des vents incitent à tenter l'expérience dans une région tropicale, sans exclure dans ce cas une région à pluies irrégulières ou insuffisantes, ni même les saisons sèches.

D'une façon plus générale, l'expérimentation pourra être étendue aux lisières de certaines régions désertiques en zone semi-aride ou aride, en des points où se trouveront réunies des conditions favorables à certaines époques de l'année.

2. *Importance de la superficie à aménager.* — Nos essais préliminaires portaient sur des superficies de 0,2 km^2; en les rapprochant d'observations d'orages formés sur des surfaces calcinées de l'ordre de 10 km^2 ([8]), nous sommes en mesure de déconseiller toute expérimentation portant sur une superficie inférieure à 1 km^2; une tentative portant sur 5 km^2 serait justifiée et la forme circulaire est recommandée.

3. *Mode d'aménagement de l'aire de convection.* — Le rôle de cette aire est d'échauffer le plus possible l'air situé immédiatement au-dessus d'elle. Elle doit être aussi absorbante que possible pour la radiation solaire directe ou diffuse (longueurs d'onde de l'ordre de 0,5 μ); par contre, une faible émission (ou absorption) dans l'infrarouge (longueurs d'onde de l'ordre de 10 μ) serait avantageuse.

Après Dessoliers ([1]), nous avons préconisé de réaliser une revêtement artificiel doué de propriétés thermiques appropriées ([2]).

Le principal obstacle que nous avons rencontré, après le vent, dans nos expériences préliminaires, est l'évaporation. Les sols même nus et noircis par des débris calcinés se refroidissent considérablement par évaporation en région tropicale humide ([5]). Plus encore que les conditions

de rayonnement, cette circonstance impose l'utilisation d'un revêtement artificiel adéquat et l'équipement de l'aire avec un système d'évacuation rationnelle des eaux pluviales.

Pour constituer un revêtement efficace, l'un de nous a préconisé d'employer (et notamment d'incorporer au sol sous forme d'émulsion) un produit noir ou sombre dérivé du pétrole, tel que produit plastique, bitume ou produit noir à base de bitume (9). Les technique modernes d'amélioration et de stabilisation des sols par des procédés pratiques et relativement économiques peuvent être étendues et adaptées au cas présent pour créer une sorte de « sol amélioré » dont les propriétés physiques seront ajustées au but météorologique poursuivi. Lors des contacts que nous avons eus avec des sociétés pétrolières nous avons constaté que celles-ci entrent dans nos vues, un revêtement à base de bitume ou, de façon plus générale, obtenu avec une émulsion de produit pétrolier, leur paraissant particulièrement indiqué et réalisable.

4. *Adjuvant thermique momentané.* — La puissance reçue par le sol est de l'ordre de 1 million de kilowatts par kilomètre carré. Mais la convection recherchée est en effet de contraste entre l'aire de surchauffe et l'environnement. On peut supposer que la puissance supplémentaire disponible du fait de l'aménagement de l'aire de convection est de l'ordre de 20 % du total, soit de 1 million de kilowatts pour une aire de 5 km². On comprend ainsi comment un supplément thermique de l'ordre de 1 million de kilowatts, localisé sur 0,01 km² au centre de l'aire, pourra être décisif par exemple pour tirer parti d'une instabilité conditionnelle n'atteignant pas le niveau de condensation. Ces ordres de grandeur pour la source thermique momentanée sont ceux du « météotron » expérimental (100 brûleurs à fuel) installé près de Lannemezan.

Conclusion. — Nous nous sommes permis de rédiger une Note décrivant un projet expérimental, parce que dix années d'études et d'expériences nous permettent de dégager les données quantitatives susceptibles d'assurer le succès de ce projet. Une petite aire de surchauffe solaire de 0,1 km² nous a donné des nuages, et des foyers de combustion agissant sur une atmosphère instable nous ont déjà donné de la pluie [(6), (7)].

(1) H. Dessoliers, *Contributions diverses à l'hydrogenèse*, Imprimerie Algérienne, Alger, 1908; *Refoulement du Sahara*, Ch. Béranger, Paris, 1930.
(2) J. Vaillant, *Bull. Observ. Puy de Dôme*, 1954, p. 103-107 et 1955, p. 93-95.
(3) H. Dessens et E. M. Fournier d'Albe, *Ann. Géophys.*, 6, 1956, p. 130-132.
(4) H. Dessens, *Bull. Observ. Puy de Dôme*, 1956, p. 47-54.
(5) H. Dessens, *Ibid.*, 1956, p. 113-125. Édité en anglais par U. S. Dept. of Commerce, Office of Technical Services.
(6) H. Dessens et J. Dessens, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 814.
(7) H. Dessens et J. Dessens, *Bull. Observ. Puy de Dôme*, 1957, p. 47-60.
(8) H. Dessens, *Ibid.*, 1960, p. 27-30.
(9) J. Vaillant, *La technique de l'eau*, Bruxelles, 139, 1958, p. 36 et 152, 1959, p. 31-32.

(*Institut de Physique de l'Atmosphère, Campistrous par Lannemezan.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la différence de teneur et de composition en cations minéraux des feuilles et pétales de Dahlia et son interprétation.* Note (*) de M. **Yves Coïc** et Mme **Christiane Lesaint**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La différence considérable de teneur et composition minérale, et de teneur en acides organiques (libres + salifiés) entre feuilles et pétales, s'explique aisément comme conséquence de la localisation du métabolisme de NO_3^- (et plus généralement des anions).

Poursuivant notre travail concernant les relations entre l'absorption des substances minérales et le métabolisme de certains anions et plus particulièrement de NO_3^-, nous nous sommes intéressés, dans ce travail, plus spécialement à la comparaison entre pétales et feuilles.

Si du point de vue phyllogénie, les pétales sont des feuilles transformées, ces organes sont particulièrement simplifiés et, peut-être, peu actifs du point de vue métabolisme de l'azote minéral dont nous étudions un aspect.

Les dahlias ont été cultivés au champ, où la nutrition azotée se fait en majeure partie sous forme nitrique.

Les prélèvements de pétales jeunes, adultes et vieux, ont été effectués sur des fleurs appartenant aux tiges sur lesquelles se trouvaient les feuilles jeunes et vieilles analysées.

Résultats exprimés en milliéquivalents pour 100 g de matière fraîche.

	Pétales de fleurs épanouies.			Feuilles.	
	Jeunes.	Adultes.	Vieux.	Jeunes.	Vieilles.
Potassium	14,5	11,4	7,0	8,8	7,0
Sodium	0,2	0,1	0,0	0,5	0,3
Monovalents	14,7	11,5	7,0	9,3	7,3
Calcium	2,7	3,5	3,9	25,2	42,0
Manganèse	4,5	3,7	3,2	9,7	16,0
Bivalents	7,2	7,2	7,1	34,9	58,0
Cations totaux	21,9	18,7	14,1	44,2	65,3
Azote total (en méq. NO_3^-)	60,5	39	24	79,5	53,3
Phosphore total (en PO_4^{---})	10,6	8,05	4,44	8,4	4,5
« Acidité » totale titrée (libre + salifiée)	16,85	11,8	8,99	27,0	45,5
Acidité organique (libre + salifiée)	4,83	5,30	3,95	13,75	27,21
Matière sèche (% de matière fraîche)	21,0	16,6	11,3	21,8	18,15

La comparaison des pétales aux feuilles, nous montre :

1° que la teneur en cations totaux est nettement plus élevée dans les feuilles que dans les pétales;

2° que dans les feuilles, les cations bivalents prédominent sur les monovalents et, en particulier, le calcium sur le potassium; que c'est l'inverse dans les pétales et qu'en particulier le potassium est le cation prépondérant, la teneur du calcium étant très faible, de l'ordre de grandeur ou même inférieure en moyenne à celle du magnésium;

3° que le rapport cations totaux/anions totaux (nous voulons parler de ce qui étaient des anions à l'absorption : NO_3^-, PO_4^{---}) est en moyenne beaucoup plus élevé dans les feuilles que dans les pétales;

4° qu'en vieillissant, la teneur en potassium diminue et celle en calcium croît dans les pétales comme dans les feuilles;

5° que la teneur en magnésium de la matière fraîche augmente avec l'âge dans les feuilles et diminue avec l'âge dans les pétales;

6° que les teneurs en azote et en phosphore diminuent avec l'âge dans les pétales comme dans les feuilles;

7° que la tendance à l'augmentation du rapport cations/anions sous l'effet de l'âge pour les feuilles, existe aussi pour les pétales.

Interprétation de ces faits. — Le Dahlia ferait partie des espèces qui réduisent les nitrates absorbés seulement dans les feuilles (peu ou pas dans les racines), et, en conséquence ([1]), en alimentation nitrique :

1° la teneur des feuilles en cations est élevée : elle est, approximativement et en moyenne, égale à celle des anions absorbés (NO_3^-, PO_4^{---}, ...);

2° la teneur des feuilles en calcium surtout, et aussi en magnésium, est forte par rapport à celle du potassium;

3° la teneur des feuilles en acides organiques est élevée;

4° le Dahlia ne manifeste pas d'alcalinisation physiologique puisqu'il y a un équilibre entre anions et cations absorbés.

La teneur en acides organiques, beaucoup plus élevée dans les vieilles feuilles que dans les jeunes feuilles, montre qu'une plus grande quantité d'anions minéraux, et plus particulièrement de NO_3^-, ont été métabolisés dans les vieilles feuilles que dans les jeunes. En comparant cette teneur en acides, témoin en quelque sorte du métabolisme de NO_3^-, et la teneur en azote total chez les vieilles et chez les jeunes feuilles, on en déduit que de l'azote, et aussi vraisemblablement des esters phosphates, ont migré des vieilles feuilles vers les jeunes, ce qui explique la différence de teneur et de composition minérale entre jeunes et vieilles feuilles : celles-ci étant plus pauvres en potassium et nettement plus riches en calcium et magnésium ([2]).

Si nous comparons les pétales aux feuilles, nous voyons que la teneur en acides organiques des pétales est très faible et peu variable en fonction de l'âge. On en déduit que le métabolisme de NO_3^- doit être faible (ou inexistant) dans les pétales. Les pétales recevant de l'azote métabolisé (acides aminés, amides) et peut-être de l'acide phosphorique métabolisé

(hexoses-phosphates), on comprend qu'ils soient riches en potassium et très pauvres en calcium; et qu'il y ait une disproportion beaucoup plus grande entre les cations totaux et ce qui furent des anions à l'absorption : le rapport N/cations totaux ou (N + P)/cations totaux est beaucoup plus grand pour les pétales jeunes ou adultes que pour les jeunes feuilles [2].

(*) Séance du 11 février 1963.

[1] Y. Coïc, C. Lesaint et F. Le Roux, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 549.

[2] Y. Coïc, C. Lesaint et F. Le Roux, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2423.

(*Station centrale de Physiologie végétale, C. N. R. A., Versailles.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Effets de la kinétine sur le développement du sporophyte du* Marsilea drummondii *A. Br.* (*Filicinées, Marsiléacées*) *cultivé* in vitro. Note (*) de Mme **Lucienne Sossountzov**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La kinétine a une forte action sur les feuilles et les bourgeons latéraux du sporophyte du *Marsilea*. Les premières sont le siège d'un bourgeonnement intense autant qu'inhabituel. Les seconds, normalement latents, entrent .en activité.

Au cours de recherches antérieures ([1]), nous avons étudié les facteurs responsables de la ramification du *Marsilea drummondii* cultivé sur divers milieux nutritifs. Nous avons alors conclu au rôle primordial joué par le bourgeon terminal dans la latence des bourgeons placés sous lui. Divers auteurs [([2]), ([3]), ([4]), ([5])], attachés à comprendre les phénomènes de dominance apicale, pensent que la kinétine — 6-furfurylaminopurine — est capable de s'opposer à l'inhibition émanant d'un apex tout puissant. Cependant, Laetsch et Briggs ([6]) remarquent que la purine, bien qu'elle modifie fortement le développement de la jeune plantule du *Marsilea vestita*, est sans action sur les bourgeons latéraux portés par le rhizome, qui demeurent latents.

La présente Note se propose de décrire les résultats obtenus lorsqu'on s'adresse, non plus à de jeunes plantules, mais à des sporophytes « adultes » obtenus aseptiquement en culture indéfinie suivant une technique déjà décrite : les « explantats », prélevés sur des souches qui ont subi de nombreux repiquages, ont été déposés dans des tubes contenant 50 ml du milieu nutritif spécialement adapté à cette Fougère ([1]) et contenant de 0,00001 à 10 mg/l de kinétine. Pour chaque concentration, 12 plants ont été observés 45 jours après leur mise en culture; l'expérience a comporté deux passages consécutifs.

Observations. — I. *Aux plus faibles concentrations* (0,00001 et 0,0001 mg/l), la kinétine a peu ou pas d'action sur le développement de l'explantat. La plante de 45 jours est peu différente du témoin (*fig.* 1). La plus forte des deux doses (*fig.* 2) n'entraîne qu'un raccourcissement

Explication des figures.

Sporophytes de *Marsilea drummondii* cultivés

Fig. 1 : Sur milieu témoin.

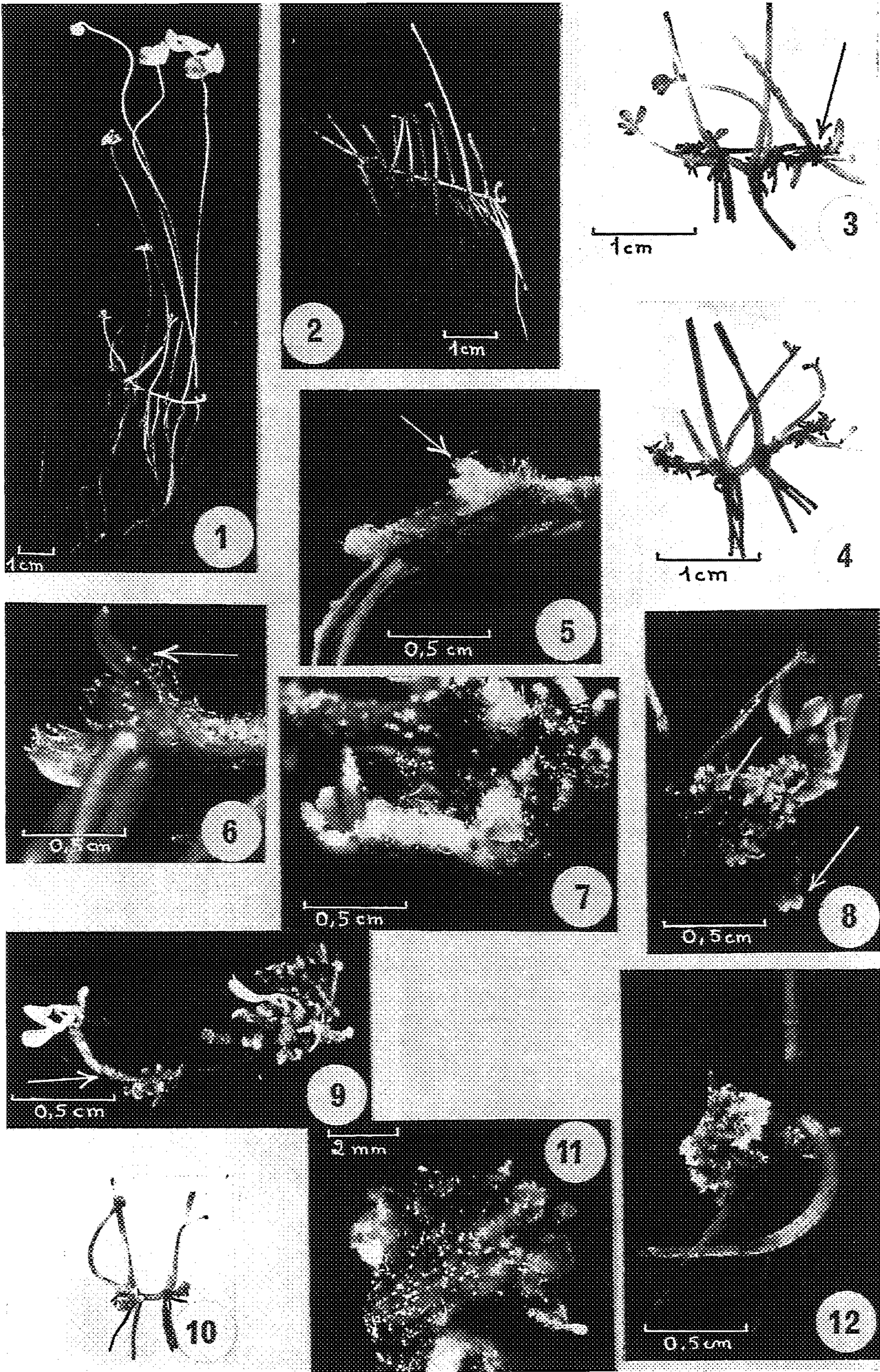
Fig. 2 : Sur milieu contenant 0,0001 mg/l de kinétine, à la fin du premier passage.

Fig. 3 et 4 : Sur milieu contenant 0,01 mg/l de kinétine, à la fin du premier passage.

Fig. 5, 6 et 7 : Détails de quelques-uns des organes des sporophytes figurés en 3 et 4.

Fig. 8 et 9 : Sporophytes de deuxième passage cultivés sur le même milieu que 3 et 4.

Fig. 10, 11 et 12 : Divers aspects du sporophyte cultivé sur milieu contenant 1 mg/l de kinétine, à la fin du premier passage.


1 cm
1
1 cm
2
1 cm
3
1 cm
4
0,5 cm
5
0,5 cm
6
0,5 cm
7
0,5 cm
8
0,5 cm
9
10
2 mm
11
0,5 cm
12

des divers organes du sporophyte, initiés par un apex dont le pouvoir organogène n'est pas modifié : elle est sans effet sur le nombre des feuilles et des racines formées (*cf.* tableau). Les bourgeons restent latents. C'est sur le développement foliaire qu'elle est la plus active : le nombre des feuilles à larges folioles épanouies est réduit de moitié.

	Concentrations en kinétine (mg/l).							
(en % des valeurs témoins.)	0.	0,00001.	0,0001.	0,001.	0,01.	0,1.	1.	10.
Accroissement pondéral.......	100 (273 mg)	96	66	47	40	16	16	Mort
Longueur moyenne des feuilles.	100 (341 mm)	101	78	Caractères non mesurables				-
» » des racines.	100 (1180 mm)	102	61					-
» » du rhizome.	100 (23 mm)	91	67					-
Nombre moyen de feuilles.....	100 (8)	100	109	115	90	-	-	-
» » de racines.....	100 (18)	103	109	142	178	-	-	-
» » de feuilles épanouies......	100 (3)	104	48	0	0	0	0	-

II. *Aux concentrations moyennes* (0,001 et 0,01 mg/l), *dès le premier passage* (*fig.* 3 et 4), le rhizome court, nécrosé sur toute sa longueur à l'exception de sa partie apicale, porte des racines très nombreuses (*cf.* tableau), réduites à des pointements noirs que seule une observation à la loupe permet de déceler. Les plants sont totalement dépourvus de feuilles épanouies. Les feuilles quadrifides palmées proches de l'explantat sont les seules feuilles normales : initiées dans le bourgeon avant la mise en culture, la kinétine est sans action sur leur croissance. Les feuilles plus jeunes, formées pendant le traitement, peuvent être — soit de type juvénile : bifides ou spatulées; parfois même, les feuilles sont trifoliées (*fig.* 4) — soit réduites à leur pétiole (*fig.* 3); les folioles ne sont pas visibles : à leur place, on observe un, deux, trois ou quatre bourgeons — soit restées à l'état d'ébauches dont le développement est de la même amplitude que celle des bourgeons latéraux placés au même nœud qu'elles (*fig.* 5) — soit remplacées par des organes dont l'aspect extérieur rappelle celui de racines [*cf.* ([6])].

Leur répartition sur le rhizome est très irrégulière : les entre-nœuds qu'elles délimitent peuvent être normaux ou très réduits (*fig.* 3 : la flèche indique, sur l'axe principal, des nœuds si rapprochés que les feuilles paraissent insérées au même point). A la plus forte concentration, le rhizome subit, dans sa partie apicale, un retournement de 180°. Au niveau de la courbure, sont groupées en une masse dense de nombreuses ébauches de racines, de feuilles et de bourgeons latéraux (*fig.* 7). Seul organe non modifié : le bourgeon latéral, demeuré latent.

A la fin du deuxième passage, en plus des modifications observées à la fin du premier passage, on note de nouvelles anomalies affectant surtout les feuilles et les bourgeons latéraux.

Les feuilles les plus développées comportent deux ou quatre folioles larges et charnues et un pétiole court et trapu. Les quatre folioles d'une feuille peuvent subir deux par deux des croissances très inégales : la paire proximale est réduite à deux ailerons placés au sommet du pétiole alors que la paire distale présente une croissance normale (*fig.* I et III). Dans d'autres cas, la feuille comporte seulement trois folioles alors qu'une lame chlorophyllienne s'observe à la base du pétiole, au-dessus du point d'in-

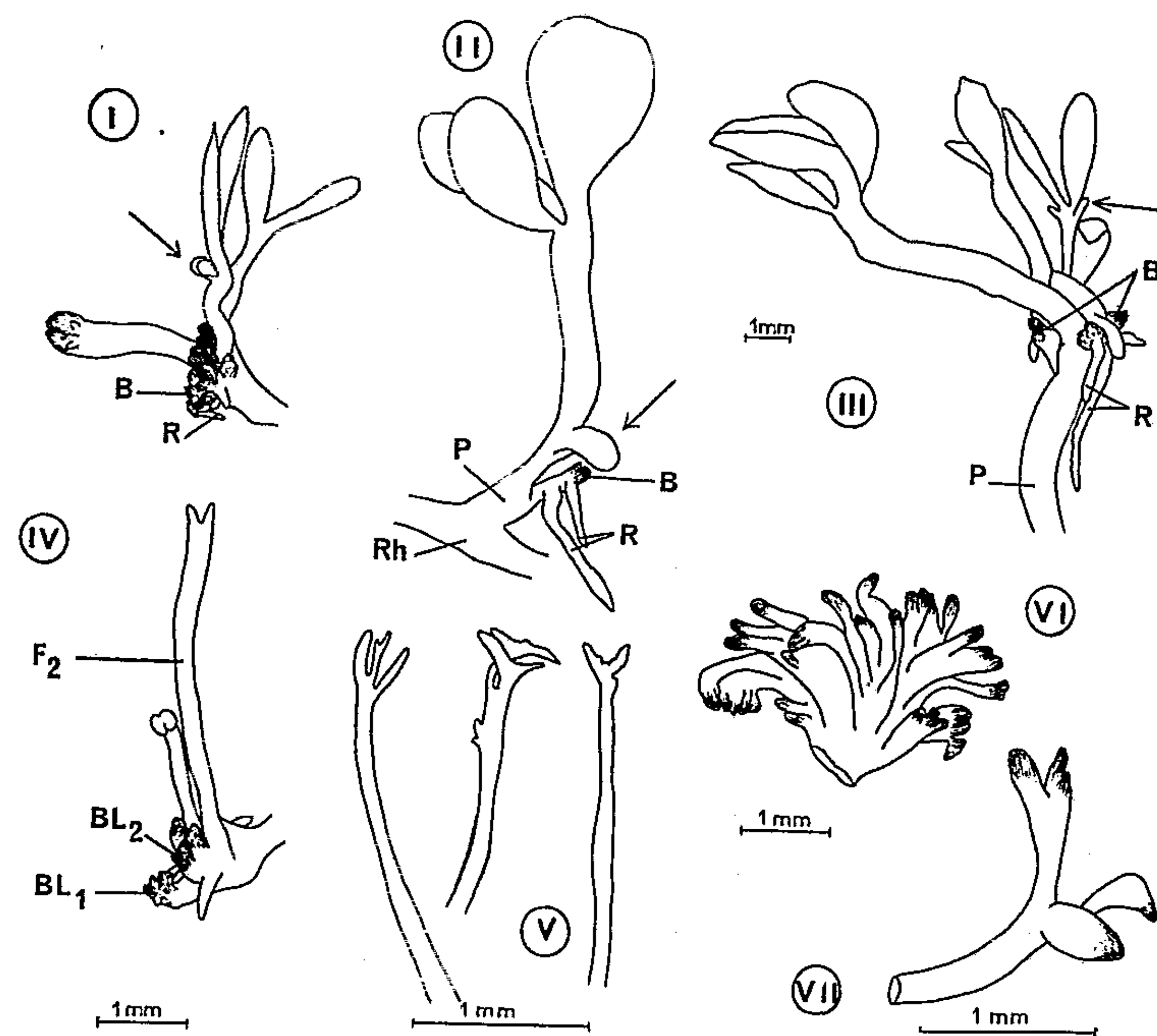


Fig. I, II et III. — Aspects morphologiques de quelques feuilles du sporophyte de *Marsilea drummondii* cultivé sur milieu contenant 0,01 mg/l de kinétine.

Fig. IV et V. — Bourgeon latéral et feuilles secondaires prélevés sur un sporophyte de deuxième passage cultivé sur milieu contenant 0,001 mg/l de kinétine.

Fig. VI et VII. — « Cal » et fragment de « cal » observés sur un sporophyte de deuxième passage cultivé en présence de 1 mg/l de kinétine.

B, bourgeonnements surnuméraires; P, pétiole; Rh, rhizome principal; R, racines; BL_1, bourgeon latéral entré en activité; F_2, feuilles secondaires; BL_2, bourgeon latéral placé à la base de F_2.

sertion sur le rhizome : la quatrième foliole, sans doute (*fig.* II). Ou bien encore, les folioles ne se sont pas développées : à leur place, se trouvent de deux à quatre bourgeons (*fig.* 8, au niveau de la flèche).

Ces feuilles d'aspect inhabituel chez le *Marsilea* portent en outre, sur la face adaxiale, des bourgeons, des racines et des feuilles de type juvénile (*fig.* 9 et *fig.* I et III). Quant aux bourgeons latéraux (*fig.* IV), ils entrent en activité et produisent de nombreuses feuilles secondaires : bifides, spatulées ou de formes insolites (*fig.* V). Une telle levée d'inhibition confère à la culture de deuxième passage un aspect dense, résultat de la formation d'organes de deuxième ordre, mais aussi de la très faible élongation de ces derniers (*fig.* 8 et 9).

III. *Aux plus fortes concentrations* (0,1 et 1 mg/l) : nettement toxique mais permettant encore la vie, la kinétine provoque de telles anomalies que, dès le premier passage, seules les feuilles initiées dans le bourgeon de l'explantat sont reconnaissables (*fig.* 10, 11 et 12). Le rhizome, recourbé et tordu, s'élargit et se transforme en une boule, le « cal » [Laetsch et Briggs (7)]. Il est en effet le siège, sur ses faces dorsale et latérales, d'une néoformation apparemment anarchique de bourgeons, desquels émergent quelques racines. Certains de ces bourgeons sont sans doute des feuilles modifiées. Les quatre protubérances allongées portées par une telle feuille, représentée sur la figure VII et isolée du cal schématisé sur la figure VI, sont terminées par des bourgeonnements et peuvent être interprétées comme les quatre folioles d'une feuille. D'autres sont des bourgeons latéraux de premier et de deuxième ordre, capables de se former sous l'action de la kinétine, mais incapables de s'allonger.

Conclusions. — De ces observations il ressort que la kinétine, à faible dose, agit seulement sur la taille de la plante : elle provoque du nanisme, alors que l'ontogenèse reste normale. A plus forte concentration, elle dévie de son cours habituel le développement hétéroblastique de son système foliaire. On note d'abord la *présence*, anormale chez ces plants adultes, de feuilles juvéniles qui n'apparaissent, dans les conditions normales, que chez la jeune plantule. Par un traitement plus prolongé ou plus fort, la kinétine manifeste un pouvoir tératogène très net : les feuilles sont *morphologiquement* anormales. De manière concomitante, on assiste à la levée de la dominance apicale, conduisant à la formation de « cals » constitués de bourgeonnements incapables de proliférer. La feuille paraît être, de ce point de vue, privilégiée : c'est en effet sur elle que la kinétine provoque les anomalies morphologiques les plus curieuses puisqu'elle aboutit à la formation d'organes et de bourgeons surnuméraires.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) L. Sossountzov, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 12e série, 1961, p. 171-397.

(2) M. Wickson et K. V. Thimann, *Physiol. plant.*, 11, 1958, p. 62.

(3) P. Champagnat, M. Rémy, E. Hugon et G. Roche-Cellarier, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 2262.

(4) J. Lagarde, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 266.

(5) E. Hugon, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1334.

(6) W. M. Laetsch et W. R. Briggs, *Amer. J. Bot.*, 48, 1961, p. 369.

(*Laboratoire de Biologie végétale V, Faculté des Sciences, Paris.*)

ZOOLOGIE. — *Données sur le développement post-embryonnaire du Diplopode* Cylindroiulus teutonicus *Pocock*. Note (*) de M. **François Sahli** et Mlle **Françoise Lavrut**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans le cadre de recherches sur le développement post-embryonnaire des Diplopodes Iulides, nous exposerons ici quelques données concernant *Cylindroiulus* (*Bracheioiulus*) *teutonicus* Pocock, 1900.

Les exemplaires observés proviennent des récoltes effectuées d'une part en Sarre (près de Sarrebruck, à une altitude d'environ 250 m, 1955-1958), d'autre part en Côte-d'Or (près de Baulme-la-Roche, à une altitude de 600 m, 1961-1962).

Pour les termes employés, nous renvoyons aux définitions données précédemment [F. Sahli ([1]), ([2])]. Nous envisagerons d'abord les individus de Sarre. Pendant la période de stabilisation, à chaque stade examiné et dans la série principale, une grande partie des individus se répartissent en deux formules dominant les autres et plus ou moins voisines ou égales entre elles par leur fréquence. Ce sont pour les stades 8, 9, 10 et 11 R. O. ([3]) :

$$\frac{37}{4} \text{ et } \frac{38}{4}; \quad \frac{39}{3} \text{ et } \frac{40}{3}; \quad \frac{41}{3} \text{ et } \frac{42}{3}; \quad \frac{42}{2} \text{ et } \frac{43}{2}.$$

Pour les stades 8 à 12 R. O., nous considérons, dans l'état actuel de nos recherches, les formules suivantes comme limites des séries principales :

$$\frac{35-40}{4}, \quad \frac{37-42}{3}, \quad \frac{39-44}{3}, \quad \frac{40-45}{2}, \quad \frac{41-46}{2},$$

certains nombres au numérateur étant obtenus par extrapolation.

Pour les individus de 7 à 11 R. O. on ne relève pour chaque stade que deux nombres d'apodes, l'un étant toujours nettement mieux représenté que l'autre, bien que dans des proportions variables. Ce sont respectivement 4 (5), 4 (5), 3 (4), 3 (2) et 2 (3). Comme pour les autres Iulides examinés, pendant la période de stabilisation, le nombre des apodes diminue au fur et à mesure et à partir d'un certain stade (ici à 12 R. O.), il n'y a plus qu'un seul nombre d'apodes : 2 (1 apode proprement dit + le telson). Quelques individus présentent cependant déjà ce nombre dès le stade 10 R. O. de sorte que par exemple un individus 42/2 peut avoir 10, 11 ou 12 R. O. Ces nombres montrent l'ampleur possible des chevauchements chez les sujets âgés. Nous n'avons jamais rencontré d'individu ne possédant plus aucun segment apode, c'est-à-dire dont le telson suivrait immédiatement de dernier pédifère.

Comme chez *Cylindroiulus silvarum* Meinert [F. Sahli, 1955 ([1])], chez *Tachypodoiulus albipes* C. L. Koch et *Schizophyllum sabulosum* Linné, à une même altitude, l'apparition des caractères sexuels adultes mâles n'est

pas liée à un seul stade. Bien qu'à 9 R. O. la plupart des *C. teutonicus* mâles soient morphologiquement immatures, on rencontre déjà quelques adultes. Il n'y a à pas à proprement parler de « stade adulte », les mâles adultes se répartissant sur les stades à 9, 10, 11 R. O. (et peut être 12 R. O.); tout au plus peut-on dire qu'ils sont le mieux représentés à Sarrebruck au stade 10 R. O.

Le plus petit mâle adulte signalé chez *C. teutonicus* est un 38/3 [O. SCHUBART (1)] appartenant selon toute vraisemblance au stade 9 R. O. D'après notre formule limite inférieure pour ce stade, un mâle adulte 37/3 pourrait exister, du moins dans notre station sarroise. Le plus grand mâle sarrois observé par nous est un 45/2 (nombre de R. O. indéterminable du fait d'irrégularités). La présence dans nos récoltes d'un mâle morphologiquement non adulte (immature ou intercalaire?) indubitablement au stade 11 R. O., laisse supposer l'existence de mâles adultes à 12 R. O.; dans le cadre de nos formules limites normales supérieures, le plus grand sujet à 12 R. O. serait un 46/2, formule correspondant au nombre donné par K. W. Verhoeff (5) pour son plus grand spécimen (81 paires de pattes, stade ?, dans le Spessart). La plus grande femelle observée par nous à Sarrebruck a pour formule 49/2 (formule limite normale supérieure du stade équivalent à 15 R. O.). Aux environs de Bâle, W. Bigler (6) indique 83 paires de pattes chez les mâles et 91 chez les femelles, comme valeurs limites, soit respectivement 47/2 et 49/2.

Pour les individus de Baulme-la-Roche, il semble qu'il y ait par rapport aux exemplaires de Sarrebruck et en ce qui concerne les formules dominantes de la période de stabilisation, décalage d'une unité au numérateur (ainsi pour les femelles à 10 R. O. : 42/3 et 43/3 au lieu de 41/3 et 42/3 respectivement); ceci paraît également valable pour les formules limites normales à en juger par le stade 11 R. O. où l'on relève (41-46)/2. Par contre au cours de la dite période, les animaux de Baulme-la-Roche possèdent le même nombre d'apodes prédominant que ceux de Sarrebruck (du moins au-delà de 7 R. O.).

Les mâles adultes sont bien représentés aux stades 10 et 11 R. O. et l'on en observe jusqu'à 13 R. O. inclus. Des mâles morphologiquement non adultes se trouvent encore aux stades 11 et 12 R. O. Le plus grand mâle adulte observé est un 46/2 à 13 R. O., mais à ce stade un 48/2 semble possible à Baulme-la-Roche. Notre plus grande femelle a 45 mm de long et pour formule 53/2; ce rapport est celui de la limite normale supérieure du stade équivalent à 18 R. O. Cette femelle se trouve donc très certainement au-delà du stade 13 R. O.; les femelles ayant plus de 49 segments ne sont d'ailleurs pas rares à Baulme-la-Roche. Notons que 48/2 et 53/2 sont respectivement les nombres donnés par O. Schubart (1) pour les plus grands mâle et femelle de cette espèce.

Remarquons qu'après le stade 13 R. O. (voire dans certains cas à partir de 12 R. O.) une numération des rangées d'ocelles par la méthode classique devient quasi impossible. On ne peut donc pas savoir exactement à quels

stades appartiennent nos plus grands mâle et femelle. Les nombres obtenus par déduction à partir des formules limites normales supérieures n'ont qu'une valeur indicative : tel sujet, dans telle station et dans des conditions normales, appartient pour le moins au stade x. Les nombres peuvent être faussés par un processus identique à celui signalé pour *Tachypodoiulus albipes* [F. Sahli (2), variabilité du nombre des apodes se répercutant une ou plusieurs fois de suite sur une formule limite normale supérieure] : tel sujet appartiendra alors pour le moins au stade x-1 ou x-2.

Ces réserves étant émises, il semble cependant que d'une part les individus de Baulme-la-Roche (notamment les femelles) passent par un nombre de stades plus élevé que ceux de Sarrebruck, et que d'autre part, dans une même station, aussi bien à Sarrebruck qu'à Baulme-la-Roche, le développement post-embryonnaire de certaines femelles comporte un nombre de stades supérieur à celui des mâles correspondants [cf. *Cylindroiulus silvarum* de Sarre (1)].

En ce qui concerne la variabilité en fonction de l'altitude nous prendrons comme référence *Tachypodoiulus albipes*, où, entre 200 et 2 500 m, elle se traduit entre autres (F. Sahli inédit) : 1° par un retard dans l'apparition des caractères sexuels adultes mâles; 2° à certains stades de la période de stabilisation et par rapport aux basses altitudes, par un nombre d'apodes prédominant supérieur d'une, puis de deux unités, selon la zone; 3° par une discordance des phénomènes 1° et 2° non synchrones à une certaine altitude; 4° par une augmentation très sensible du nombre des stades.

Chez *C. teutonicus* nous noterons : à Baulme-la-Roche un pourcentage de mâles immatures à 10 R. O. environ double de celui de Sarrebruck; un simple décalage des formules dominantes et limites, le nombre d'apodes prédominant restant le même; une augmentation du nombre des stades. Ces variations relèvent vraisemblablement de facteurs climatiques, mais il est difficile de se prononcer sur la part susceptible d'être attribuée aux différences d'altitude, d'ailleurs faibles.

Quant à la périodomorphose, l'un de nous a pu obtenir en 1956, au cours d'élevages d'exemplaires sarrois, des mâles régressifs, issus après exuviation de mâles adultes; nous en reparlerons ultérieurement dans un travail d'ensemble.

(*) Séance du 11 février 1963.
(1) *Ann. Univ. Saraviensis*, Sc., 4, 1955, p. 357-366.
(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2037.
(3) R. O. = rangées d'ocelles.
(4) *Tierwelt Deutschl.*, Dahl, 28, 1934, p. 318 pages.
(5) *Zeitschr. wiss. Zool.*, 116, 1916, p. 535-586.
(6) *Rev. suisse zool.*, 21, 1913, p. 675-793.

(*Laboratoire de Biologie animale et générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

ENTOMOLOGIE. — *Contribution à l'étude éthologique de deux espèces d'Oscinies,* Oscinella frit *L. et* O. pusilla *Mg.* (*Dipt.* Chloropidæ). Note (*) de M. **Jean-Pierre Moreau**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La coexistence, dans la nature, de deux espèces voisines, *Oscinella frit* et *O. pusilla*, a permis d'envisager une première explication des affinités de chacune d'elles à l'égard de leurs plantes hôtes respectives.

C'est Moericke [1] qui, un des premiers, utilisa dans un but écologique et de manière suivie, les pièges colorés pour la capture des Insectes. Il démontra ainsi que, pour les Aphides, le jaune était souvent la couleur donnant les meilleurs résultats. En 1959, Pfannstiel [2] constate que le Diptère *Oscinella frit* se prend en grand nombre à l'aide de pièges de la même couleur, mais en 1961, Mayer [3] prouve que le bleu permet la capture de cet Insecte avec encore bien plus d'efficacité.

Comme il existe à Versailles une infestation naturelle d'Oscinies appartenant aux deux espèces voisines *O. frit* et *O. pusilla*, nous avons pensé que le piégeage de ces Diptères pouvait nous fournir d'utiles renseignements sur les mécanismes de la découverte des plantes hôtes.

Chaque année, depuis 1959, nous procédons à cinq semis d'avoine, d'orge et de blé, échelonnés d'avril à octobre, de manière à obtenir constamment des jeunes plantes et des épis. Chaque semis est voisin du précédent, de sorte que l'infestation par les Oscinies se propage d'une façon continue. Des prélèvements effectués régulièrement sur les parcelles ont confirmé que les deux espèces ne s'attaquent pas uniformément aux trois céréales.

C'est ainsi que seules les jeunes plantes d'orge et de blé peuvent pratiquement donner lieu à des éclosions *d'O. pusilla* :

(Prélèvement effectué en juillet.)

	Éclosions d'*O. frit* pour 100 plantes ou épis.	Éclosions d'*O. pusilla* pour 100 plantes ou épis.
Jeunes plantes d'avoine	95	0
» » d'orge	11	41
» » de blé	25	45
Épis d'avoine	333	0
» d'orge	33	0
» de blé	2	0

Pour confectionner les pièges colorés, deux couleurs ont été retenues, le bleu et le jaune, c'est-à-dire celles qui, en mélange, permettent d'obtenir les différentes nuances de vert. Les pièges consistent en de petits godets circulaires, d'un diamètre de 7 cm, et dont le fond et les parois sont

recouverts d'une feuille adhésive colorée. Après les avoir remplis d'eau additionnée d'un peu de détergent, on les place par paires, un bleu et un jaune, soit à même le sol pour les captures au niveau des jeunes plantes, soit sur un piquet muni d'une armature en fil de fer, de hauteur réglable, pour les captures au niveau des épis. L'installation des pièges se fait, chaque jour, au cours de la matinée, et leur retrait en fin d'après-midi.

Les résultats portent tout d'abord sur la répartition des adultes d'Oscinies selon la céréale, puis selon la couleur des pièges, et enfin sur la modification expérimentale de la localisation de l'espèce *O. pusilla*.

1. Lorsqu'on ne tient pas compte de la couleur des pièges, les résultats des captures sont les suivants :

	Nombres d'adultes.		En pourcentage.	
	O. frit.	*O. pusilla.*	*O. frit.*	*O. pusilla.*
Jeunes plantes d'avoine	647	6	99,1	0,9
» » d'orge	196	232	45,8	54,2
» » de blé	288	57	83,5	16,5
Épis d'avoine	563	0	100,0	0,0
» d'orge	529	7	98,7	1,3
» de blé	584	4	99,3	0,7
En terre nue (*)	817	20	97,6	2,4

(*) Pièges placés à 1 m des parcelles, et en face de chaque céréale, donc plus nombreux que pour les autres résultats.

Il apparaît ainsi que :

a. les adultes d'*O. pusilla* ne fréquentent pas les plantes où leurs larves ne se développent pas;

b. les adultes d'*O. frit* circulent sur l'ensemble des parcelles, ainsi qu'à leurs abords, et leur densité est la même sur tous les épis, bien que leurs larves s'y développent en nombre très différent selon la céréale.

2. Le rôle de la couleur des pièges est mis en évidence grâce aux données ci-dessous :

	O. frit.		*O. pusilla.*	
Dates de capture.	Bleu.	Jaune.	Bleu.	Jaune.
28 mai-9 juin	128	61	38	33
29 juin-6 juillet	130	56	11	23
10 juillet-20 août (jeunes plantes)	1 045	552	107	130
10 juillet-20 août (épis)	1 218	433	7	3
12-22 septembre	601	286	62	57
Totaux	3 122	1 388	225	246
	(69,2 %)	(30,8 %)	(47,8 %)	(52,2 %

On peut ainsi constater, en accord avec Mayer, que les pièges bleus capturent toujours plus d'*O. frit* que les pièges jaunes, bien que l'environnement semble jouer un rôle important dans cette répartition. En effet, la comparaison des nombres d'adultes d'*O. frit* recueillis montre que le

rapport « (captures des pièges bleus) sur (captures des pièges jaunes) » est égal à :

3 pour les jeunes avoines et les épis des trois céréales;

2 pour les jeunes blés et la terre nue;

un peu plus de 1 pour les jeunes orges.

Quant aux adultes d'*O. pusilla*, on les trouve en nombre sensiblement égal dans les deux sortes de pièges.

3. Nous avons tenté de modifier la localisation des Oscinies adultes en disposant des pots d'orge et de blé dans les parcelles de jeune avoine. Des pièges installés près d'eux récoltent une quantité notable d'*O. pusilla* des deux sexes, contrairement à ce qui était observé auparavant. En outre, la rentrée à l'insectarium de ces pots d'orge et de blé a montré que ces jeunes céréales étaient contaminées non seulement par *O. frit*, mais aussi par *O. pusilla.*

En conclusion, on voit que lorsque les Oscinies adultes ont à leur disposition plusieurs céréales à divers stades évolutifs, elles se localisent différemment selon qu'elles appartiennent à l'une ou à l'autre espèce :

Oscinella frit se rencontre aussi bien sur les jeunes plantes d'avoine, d'orge, de blé, que sur les épis de ces trois céréales, et sur le terrain environnant. Elle montre ainsi un constant pouvoir de dispersion et ne semble pas prisonnière de ses plantes hôtes.

Oscinella pusilla, au contraire, ne quitte pratiquement pas les jeunes semis d'orge et de blé. Cependant, lorsqu'on dispose quelques-unes de ces plantes dans une parcelle d'avoine, elle vient les visiter, et s'y arrête pour pondre, ce qui suggère une perception à distance, où la vision, initialement du moins, paraît tenir un rôle important.

Les deux espèces montrent une réaction différente vis-à-vis des pièges bleus et jaunes. Dans le cas d'*O. frit* tout au moins, cette réaction serait en plus sous l'influence de l'environnement.

Il est curieux de constater que le « vert » de la jeune avoine contient plus de « bleu » que celui du blé, lui-même en contenant plus que celui de l'orge. Existe-t-il une relation de cause à effet entre ce phénomène et nos observations ? Des expériences ultérieures, utilisant par exemple des leurres colorés et des plantes chlorotiques, permettront peut-être de le préciser.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) V. MOERICKE, *Nachr. bl. dtsch. Pfl. schutzd. Braunschweig*, 3, 1951, p. 23-24.
(2) O. PFANNSTIEL, *Dissert. Giessen*, 1959, 109 pages.
(3) K. MAYER, *Mitt. Biol. Bund. f. Land u. Forstwirtschaft*, Berlin-Dahlem, 1961, 47 pages.

(*Station centrale de Zoologie agricole, I. N. R. A., Versailles, Seine-et-Oise.*)

ENTOMOLOGIE. — *Le superparasitisme et l'élimination des larves surnuméraires chez* Aphidius brassicæ (*Hyménoptère* Aphidiidæ). Note (*) de M. **Gérard Broussal**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Aphidius brassicæ, petit Hyménoptère parasite de *Brevicoryne brassicæ* (Puceron cendré du chou), pond un très grand nombre d'œufs disséminés d'une façon hétérogène dans la population hôte ([1]). Aussi est-il fréquent d'observer plusieurs œufs du parasite dans la cavité générale des Aphides parasités. Parfois ce superparasitisme est très important puisque près de 50 œufs d'*Aphidius brassicæ* peuvent être dénombrés chez certains Pucerons.

Dans tous les cas, l'incubation des œufs du parasite dans la cavité générale de l'hôte est normale, l'éclosion se produit, à une température de 20°, trois jours après la ponte, quel que soit le degré de superparasitisme. Cependant chez chaque Puceron, seule, en définitive une larve atteint son développement complet et se transforme en imago.

Il est donc intéressant d'élucider ce problème de l'élimination des larves en surnombre chez une espèce où le superparasitisme est fréquent et parfois aussi important et où nulle réaction de l'hôte (kyste nourricier) ne vient se superposer au phénomène étudié.

Pour résoudre ce problème nous avons effectué de nombreuses infestations expérimentales suivies de dissections ou de coupes histologiques.

D'après Jourdheuil ([2]) qui reprend l'ensemble des travaux faits jusqu'à ce jour, l'élimination des larves en surnombre chez les endoparasites peut se faire selon deux modalités :

1° par un processus actif, c'est-à-dire par cannibalisme donc par destruction mutuelle des larves entre elles à l'exception d'une seule qui poursuit son développement;

2° par un ensemble de processus passifs (enkystement, inhibition, inanition, asphyxie) mal élucidés en raison des conditions dans lesquelles vivent les endoparasites, conditions qui rendent l'expérimentation très difficile.

Dans les Notes antérieures [([3]), ([4])] nous avons récemment étudié les grandes lignes du cycle évolutif ainsi que l'action parasitaire d'*Aphidius brassicæ* sur son hôte. Nous avons ainsi établi qu'*Aphidius brassicæ* possède quatre stades larvaires. Le stade I ou larve primaire possède de fortes mandibules et de ce fait a un mode de nutrition fort actif. Les stades II et III (stades intermédiaires) ont un appareil buccal atrophié et se nourrissent exclusivement d'hémolymphe. Le stade IV est fortement mandibulé et provoque en 24 h la mort de son hôte et sa momification.

Ainsi nous avons étudié l'élimination des larves et des œufs en surnombre dans différents cas :

1° Œufs pondus simultanément dans un hôte non parasité;

2° Œufs pondus dans un hôte déjà parasité et renfermant une larve primaire du parasite;

3° Œufs pondus dans un hôte contenant déjà des stades intermédiaires II ou III du parasite;

4° Œufs pondus dans un hôte sur le point d'être momifié par la larve IV d'*Aphidius brassicæ*.

1° *Œufs pondus simultanément dans un hôte non parasité.* — Comme nous le montrons antérieurement tous les œufs pondus éclosent normalement après trois jours d'incubation dans leur hôte. Les larves primaires ainsi libérées se trouvent en général très près les unes des autres comme nous avons pu le constater sur coupes histologiques. Mais nous n'avons jamais observé de membranes sécrétées autour des larves par l'hôte réagissant ainsi contre leur présence. L'élimination des larves en surnombre se fait exclusivement par des combats entre larves primaires au cours desquels ces larves utilisent leurs mandibules acérées susceptibles de s'écarter d'un angle de 90°. A l'aide des mandibules, chacune des larves attaque une congénère, se fixe sur elle, applique son appareil buccal sur sa proie et par succion absorbe des fragments de tissu interne de celle-ci mais ne la dévore pas. Finalement la proie est abandonnée, elle continue à vivre un certain temps, mais son activité est très ralentie : seules ses mandibules continuent à se mouvoir.

Apparemment, il est difficile de localiser les lésions profondes que chaque larve vient de subir, car elles semblent intactes. Aussi Spencer ([5]) ne remarquant aucune lésion sur les larves en déduisait que l'élimination se fait par sécrétion d'une enzyme cytolytique produite par les œufs du parasite et responsable de la mort des larves et des œufs en surnombre. D'après lui la larve la plus vigoureuse échapperait donc seule à l'inhibition.

Les combats meurtriers cessent environ 24 h après l'éclosion des larves. A ce moment là toutes les larves sont déjà mortes à l'exception d'une seule ou parfois de deux. Dans ce dernier cas, l'une d'elles succombe dans les heures suivantes.

Il y a lieu de remarquer cependant que lors de l'éclosion, les larves qui sont alors très proches puisque certains œufs sont accolés, ne se précipitent pas les unes sur les autres, mais sont attirées irrésistiblement par les ovaires de l'hôte. Après une première ingestion d'éléments nutritifs à partir des ovocytes de l'hôte, les larves se précipitent les unes sur les autres par suite d'une attraction mutuelle. Il semble donc que ce premier repas très nutritif pris immédiatement après l'éclosion conditionne l'attraction future des larves entre elles.

2° *Oeufs pondus dans un hôte déjà parasité par une larve primaire.* — Il arrive dans la nature (et en laboratoire aussi fréquemment qu'on le désire); que les femelles d'*Aphidius brassicæ* pondent dans des hôtes déjà parasités. Lorsque les œufs sont déposés dans un hôte parasité par une larve primaire, on note que leur incubation se poursuit normalement pendant 48 h.

A ce stade de développement, la larve primaire détecte les œufs et les attaque. A la suite des lésions causées, l'embryon dégénère et l'œuf prend une teinte brunâtre caractéristique. On peut donc remarquer que l'œuf lors de son dépôt n'exerce aucune attraction sur la larve primaire déjà présente. En outre, il ne semble pas y avoir de substance inhibitrice produite par la larve déjà en place, puisque les œufs se développent normalement. Dans ce deuxième cas, l'élimination des œufs surnuméraires se fait toujours par un processus actif : *le cannibalisme.*

3° *Œufs pondus dans un hôte en présence des stades intermédiaires* (*II et III*) *du parasite.* — En présence d'une larve II ou d'une larve III, les œufs évoluent pendant 48 h et dans chacun l'embryon est alors nettement individualisé. Mais à ce stade, le développement est stoppé et les œufs avortent. Il semble que, dans ce cas, l'élimination ne puisse se faire par un processus actif, car les larves II et III sont d'une taille déjà considérable et leurs déplacements sont limités; en outre leur appareil buccal est atrophié. L'élimination est sans aucun doute due à l'appauvrissement du milieu nutritif qui ne permet pas à l'embryon de continuer son développement. Il semble tout à fait improbable qu'une substance inhibitrice soit sécrétée par la larve présente dans l'hôte car dans ce cas, l'inhibition s'exercerait dès le dépôt des œufs.

En effet, les œufs d'*Aphidius brassicæ* étant dépourvue de réserves vitellines, l'embryon s'accroît par plasmophagie ([4]) et subirait ainsi directement une inhibition précoce, ce qu'on n'observe jamais.

4° *Oeufs déposés dans un hôte sur le point d'être momifié par une larve IV d'*Aphidius brassicæ. — La durée du stade IV ou prénymphe d'*Aphidius brassicæ* est de 24 h. Cette larve dévore tous les organes du Puceron à l'exception du tégument qui se trouve momifié. Les œufs déposés au début du stade IV de la larve sont ingérés rapidement et ne commencent même pas leur développement.

Cas aberrants. — Au cours de nos expériences, nous avons observé deux cas anormaux de l'élimination des larves surnuméraires. Dans chacun des cas, deux larves III parasitaient simultanément le même hôte. La croissance simultanée de ces deux parasites provoqua la mort précoce de l'hôte et par suite celle des deux parasites. Ceci montre donc que chez *Aphidius brassicæ* l'élimination des larves en surnombre ne se fait pas par inhibition.

De toutes ces observations on peut conclure :

1° Que l'élimination des larves surnuméraires issues d'œufs pondus simultanément dans le même hôte se fait par un processus actif : le cannibalisme des larves primaires dans les trois premiers jours qui suivent l'éclosion.

2° Les œufs déposé dans des hôtes déjà parasités par des stades intermédiaires d'*Aphidius brassicæ* (stades II et III) avortent faute de substances nutritives indispensables à leur développement car ils se trouvent

plongés dans un milieu appauvri. Dans ce cas l'élimination se fait suivant un processus passif et l'inanition semble responsable de l'élimination de tous les concurrents.

3° Enfin, la larve d'*Aphidius brassicæ* du stade IV ingère directement les œufs pondus en surnombre par le parasite.

Ainsi l'élimination des larves surnuméraires se fait suivant deux processus : un processus actif, le cannibalisme, et un processus passif mais, même dans ce dernier cas, la sécrétion d'une substance inhibitrice semble peu probable.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) G. Broussal, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2139.
(2) P. Jourdheuil, *Thèse*, Paris, 1960, p. 179-181.
(3) G. Broussal, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1845.
(4) G. Broussal et R. Gaumont, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3125.
(5) G. J. Spencer, *Ent. Soc. Amer. Ann.*, 19, 1926, p. 119-157.

(Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Reims.)

CYTOLOGIE. — *Rôle de l'appareil de Golgi et de certaines ultrastructures dans la formation des grains β du pancréas endocrine après action d'arylsulfonamides hypoglycémiants.* Note (*) de MM. **Claude Théret** et **Edmond Tamboise**, présentée par M. Léon Binet.

La microscopie électronique a permis de préciser en partie le mode de formation et de sécrétion — dans les îlots de Langerhans — des grains β insulinophores [1]. Munger [2] a signalé, chez l'embryon de souris au 18e jour, l'existence de corrélations entre le développement de l'appareil de Golgi et l'apparition des premiers grains β ainsi qu'entre la réduction de cet appareil et l'augmentation progressive du nombre des grains arrivés à maturité. Ferreira [3], chez le Rat nouveau-né, a vu que les grains β s'ébauchaient à partir des protovésicules golgiennes — c'est-à-dire des éléments les plus petits du complexe golgien — en devenant peu à peu osmiophiles.

Nous avons pu procéder à des observations comparables dans le pancréas endocrine en régénération, chez le Cobaye adulte, après diabète stéroïde expérimental. On peut constater (*fig.* 1) que la zone golgienne est plus fortement osmiophile que l'ergastoplasme voisin. Des protovésicules à centre clair montrent une couronne régulièrement osmiophile. Mais ce n'est pas la règle générale et, le plus souvent, des éléments de même taille apparaissent d'emblée intégralement osmiophiles. Le mécanisme d'élaboration semble donc extrêmement rapide et — mis à part le sac périgranulaire qui n'apparaît que plus tard — rien n'est révélé de la genèse intime du grain insulinophore.

Si l'on sollicite plus fortement la cellule langerhansienne B — par exemple par un « stress » aigu — l'appareil de Golgi se développe largement (*fig.* 2) en même temps qu'une lyse ergastoplasmique sévère apparaît. La fuite granulaire augmente, pour un temps, considérablement mais le mécanisme de la construction granulaire reste fondamentalement le même. Malgré l'importante lyse ergastoplasmique la densité des protovésicules et leur osmiophilie sont les mêmes que dans une cellule normale.

Par contre, en utilisant un procédé d'intoxication chronique par une dose journalière modérée d'un arylsulfonamide hypoglycémiant (carbutamide, tolbutamide, etc.), il est possible alors de suivre un processus de genèse granulaire plus lent, donc d'analyse plus aisée. Lacy et ses collaborateurs [4] ont longuement étudié, chez le Rat, les effets précoces de ces substances. Pour eux, après une émiocytose renforcée traduisant la chasse granulaire et l'effet initial du toxique, la cellule B reconstituerait son stock granulaire par vésiculation exclusive de son ergastoplasme, porteur de ribosomes d'un type particulier. Les granulations β néoformées sont alors colorables par l'acétate de plomb.

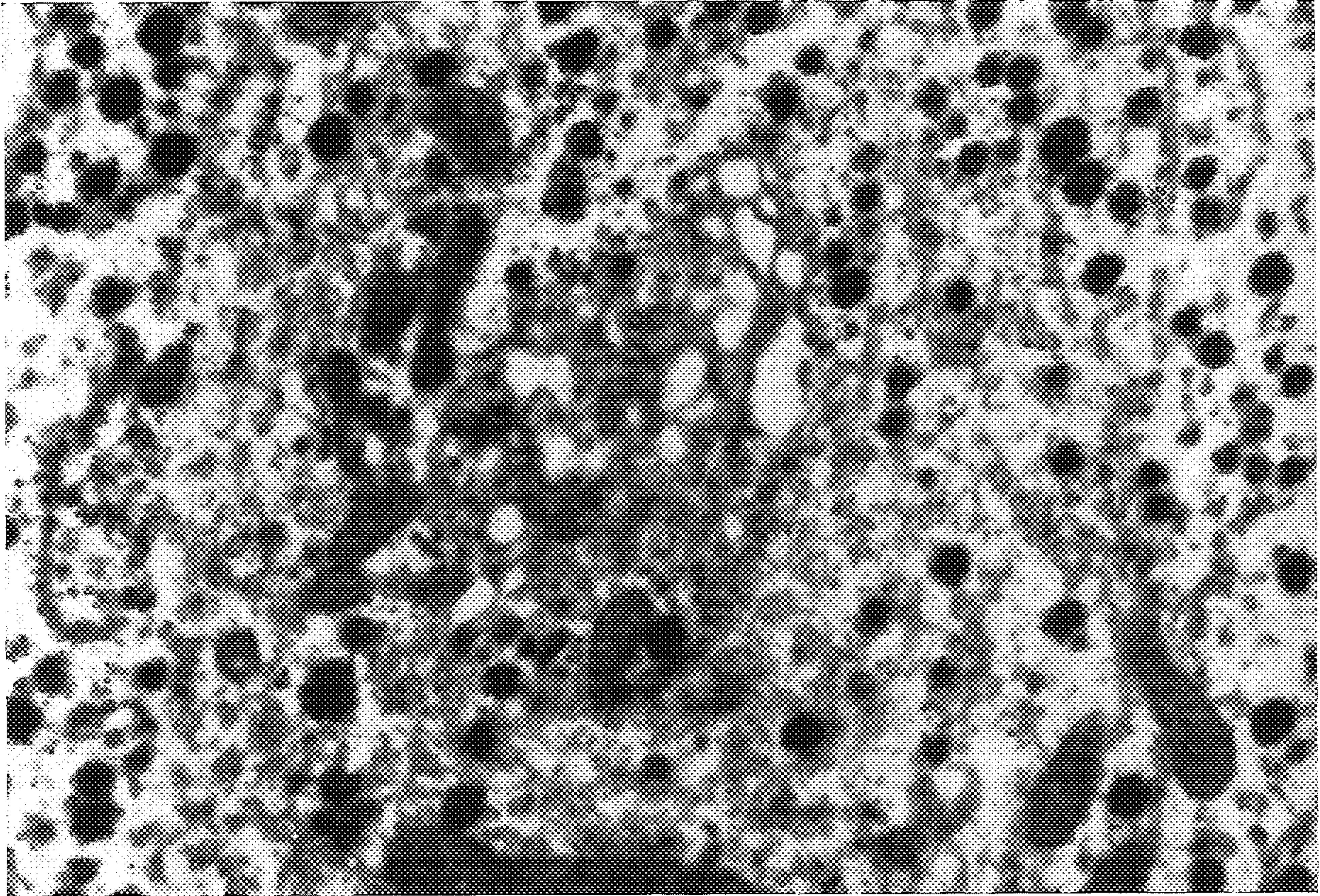


Fig. 1.

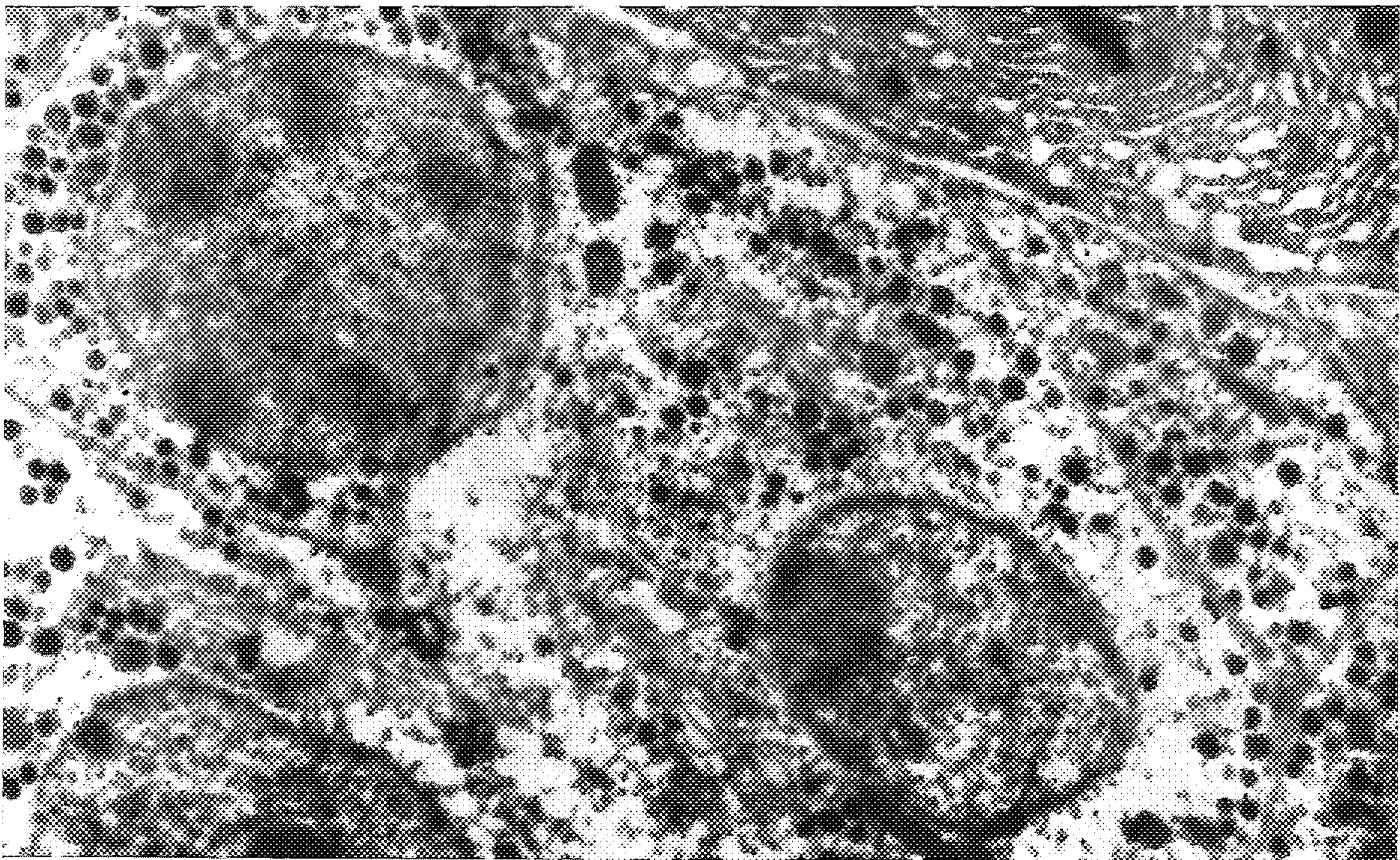


Fig. 2.

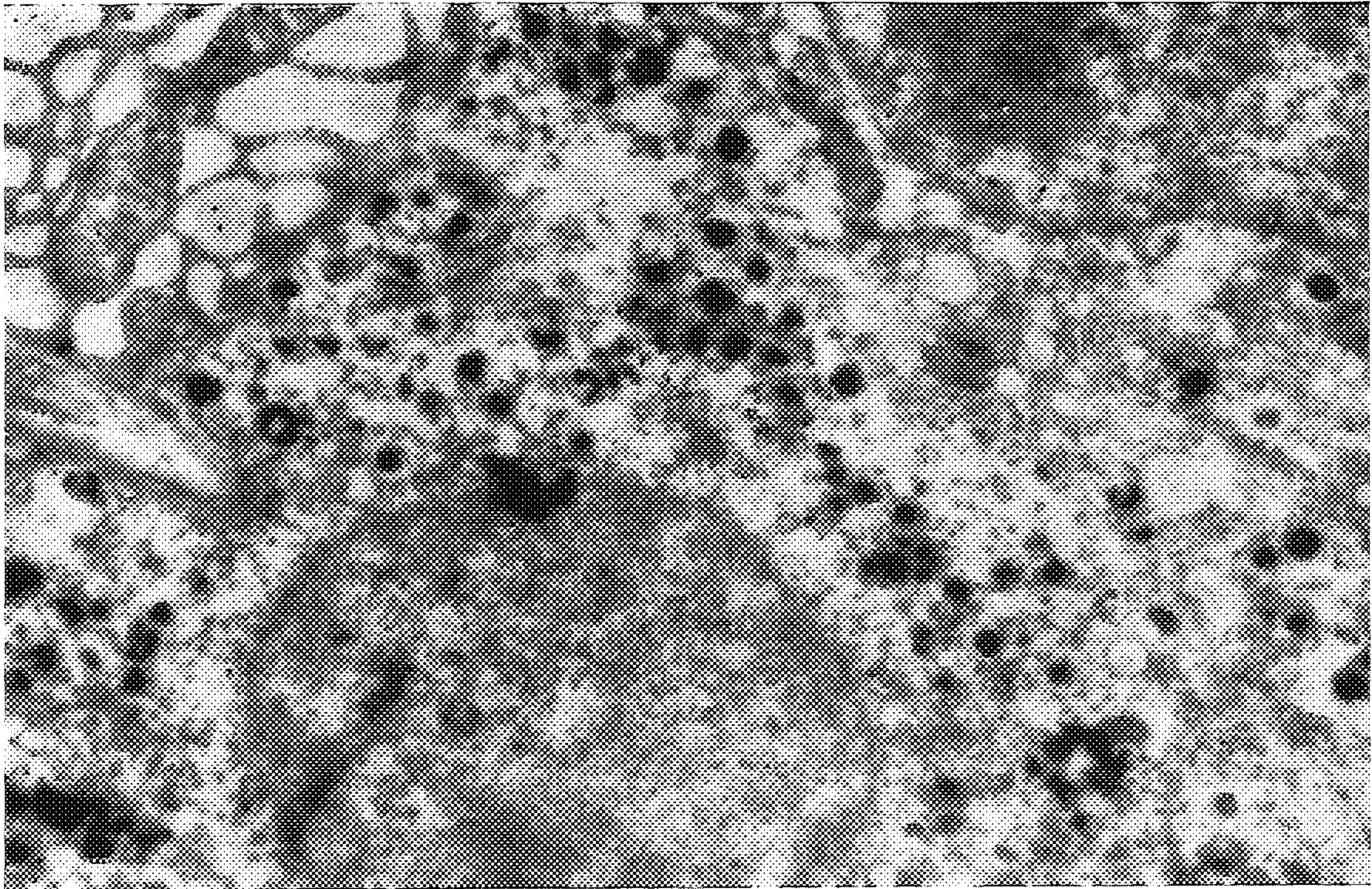


Fig. 3.

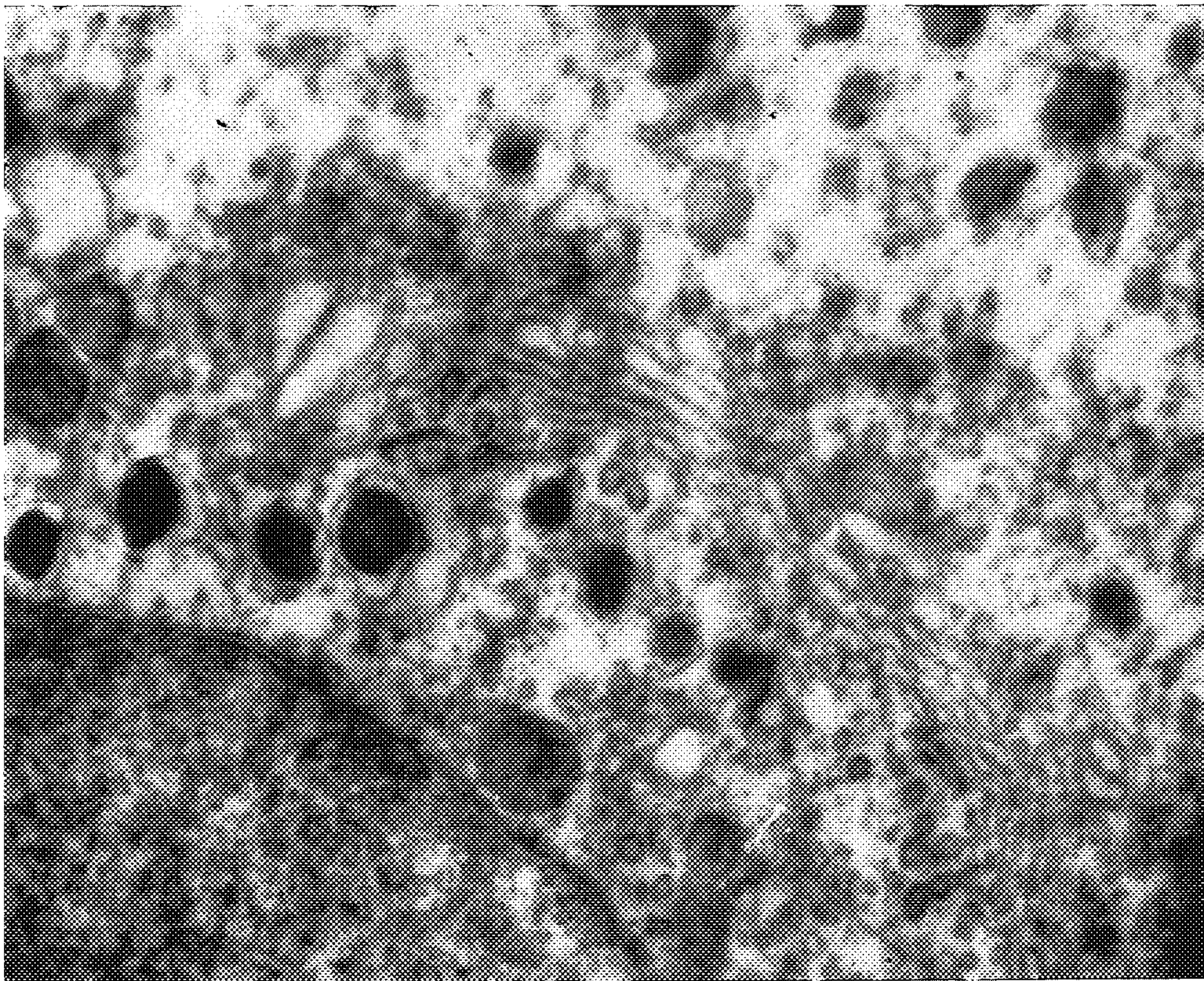


Fig. 4.

Chez le Cobaye, nous avons constaté que se déroule précocement un effet de chasse analogue avec émiocytose accélérée, comme chez le Rat, mais que la reconstitution des grains insulinophores se fait comme chez la Souris embryonnaire ou chez le Rat nouveau-né suivant respectivement les schémas de Ferreira et de Munger.

Si l'on examine un complexe golgien convenablement orienté (*fig.* 4), on remarque qu'il comprend essentiellement des saccules aplatis et régulièrement disposés émettant des vésicules à la périphérie. Ces vésicules elles-mêmes, comme nous l'avons schématisé par ailleurs ([5]) sont finement structurées. Elles sont analogues aux protovésicules de Ferreira et se composent d'*infravésicules* arrondis ou ovalaires d'une taille variant entre 120 et 150 Å. Dans un premier temps, les protovésicules attirent à leur périphérie un matériel osmiophile qui enrobe la couronne externe des infravésicules. Secondairement, celles-ci se chargent de ce matériel et donnent alors une image caractéristique d'un protogranule à centre clair structuré et à couronne osmiophile disposée comme les perles d'un collier parfaitement circulaire. Mais, assez fréquemment, il arrive que les infravésicules se groupent et atteignent la taille d'une granulation β sans avoir retenu aucun matériel osmiophile. Dans ce cas, la granulation présente un aspect mûriforme homogène et clair. Lorsque la maturation du photogranule à couronne sombre se fait régulièrement, elle se traduit par un accroissement progressif de la taille avec augmentation harmonieuse du nombre des infravésicules qui enserrent entre elles du matériel osmiophile et, secondairement, l'intègrent complètement. Finalement, lorsque la granulation β atteint la taille normale, elle s'entoure d'un sac périgranulaire et l'osmiophilie apparaît presque complète, laissant souvent cependant quelques infravésicules non colorables.

L'action antimétabolique des arylsulfonamides hypoglycémiants rend ainsi plus lente la copulation des infravésicules avec le matériel osmiophile et permet alors de voir la charpente initiale du futur granule insulinophore. Dans cette même intoxication lente, on peut aussi noter la présence de grains de RNA particuliers, plus denses, plus irréguliers et plus gros que les grains de Palade. Or, nous avons constaté que, dans ce type d'intoxication β-insulaire, ils se coloraient très fortement par l'acétate d'uranyle ce qui permet de les distinguer nettement des ribosomes ordinaires. Ils se voient électivement (*fig.* 3) dans la zone golgienne autour de grains β en voie de maturation mais, semble-t-il, plutôt à la fin de cette maturation et non au stade de protovésicule à couronne sombre.

Cette maturation ralentie, mais sans déviation des structures ordinaires, permet de penser que les granulations β chez le Cobaye, utilisent trois fractions décelables en microscopie électronique :

La première fraction représente le squelette même de la granulation. Il s'agit d'un matériel golgien osmiophobe comprenant des unités élémen-

taires ou infravésicules sphériques régulièrement accolées les unes aux autres.

Cette charpente admet, dans un premier temps, un matériel osmiophile (seconde fraction) vraisemblablement formé par les ribosomes normaux que porte l'ergastoplasme voisin. Ce matériel, d'abord cantonné à la seule périphérie protovésiculaire et enrobant les infravésicules périphériques, pénètre progressivement mais irrégulièrement dans certaines de ces dernières.

Enfin lorsque la « charge » en matériel osmiophile paraît à peu près totale dans une granulation ayant atteint une taille suffisante, un second matériel osmiophile (troisième fraction), mais surtout très colorable à l'acétate d'uranyle, entoure les granulations néoformées en même temps que le sac périgranulaire apparaît.

Cette description permet de voir au ralenti un phénomène dont les phases dans la cellule normale, se déroulent presque simultanément rendant leur étude difficile.

De plus, en première approximation, l'effet toxique des arylsulfonamides hypoglycémiants à dose modérée et à long terme correspond, sur le plan morphologique, a un ralentissement de la copulation entre protéines colorables et infravésicules chromophobes du complexe golgien.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) Bibliographie détaillée dans P. E. LACY, *Amer. J. Medicine*, 31, n° 6, 1961, p. 851 et dans C. THÉRET, *Ann. Endocrinol.*, 24, n° 1, 1963, p. 275.

(2) B. L. MUNGER, *Amer. J. Anat.*, 103, n° 2, 1959, p. 275.

(3) D. FERREIRA, *J. Ultrastruct. Res.*, 1, 1957, p. 14.

(4) J. R. WILLIAMSON, P. E. LACY et J. W. GRISHAM, *Diabetes*, 10, 1961, p. 460.

(5) C. THÉRET, *Maturation normale ou expérimentalement accélérée des grains insulinophores du pancréas endocrine* (*C. R. Soc. Biol.*, février 1963).

EMBRYOLOGIE. — *Répercussion d'un somnifère, le glutéthimide, sur la gestation et le développement fœtal du Rat, de la Souris et du Lapin.* Note (*) de M. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

Le glutéthimide qui présente certaines analogies chimiques avec la thalidomide n'est pas tératogène. Administré pendant les phases critiques de la gestation à des doses variant de 50 à 500 mg/kg, il provoque des résorptions fœtales, mais pas de malformations chez les trois espèces examinées.

L'existence d'une analogie chimique entre le glutéthimide (α-phényl α-éthylglutarimide) et la thalidomide (α-phtalimidoglutarimide), somnifère dont on connaît les dramatiques accidents, a éveillé une suspicion à l'égard du glutéthimide. On s'est demandé s'il ne possédait pas une action tératogène.

Il nous a donc paru intéressant d'examiner ce problème en tenant compte des résultats que nous avions obtenus lors de nos recherches avec la thalidomide [1]. Ayant constaté à l'égard des facteurs tératogènes, des réactions différentes selon les espèces animales, l'influence du glutéthimide sur la gestation et le développement fœtal fut étudiée chez le Rat, la Souris et le Lapin. Nous avons réalisé des conditions expérimentales sensiblement analogues à celles employées avec la thalidomide mais en échelonnant davantage les doses.

Nous avons utilisé pour les Rats des animaux Wistar, primipares, d'un poids moyen de 200 g, pour la Souris des Swiss Albinos de 20 g et pour le Lapin nous avons pris des animaux du commerce provenant de trois élevages différents et pesant en moyenne 3 kg. L'accouplement a été vérifié par frottis vaginal. La découverte des spermatozoïdes est considérée comme le premier jour de la gestation.

Pour les rattes et les souris l'évolution de la gestation a été suivie au moyen de frottis vaginaux quotidiens, pour les Lapins, seules des pesées hebdomadaires furent faites. Le glutéthimide a été administré chez le Rat et la Souris par voie orale et chez le Lapin par voie buccale et parentérale. Les fœtus ont été prélevés à la fin de la gestation en sacrifiant les mères au gaz d'éclairage ou par saignée. L'examen des fœtus a été fait au moment du prélèvement et 48 h plus tard, après fixation dans le liquide de Bouin.

Chez le Rat (tableau I), des doses de 50 et de 100 mg/kg furent bien tolérées et ont peu perturbé la gestation. L'augmentation des doses à 250 et 500 mg/kg a déterminé un fort pourcentage de résorptions fœtales mais malgré cette diminution de la fertilité aucun des fœtus survivants n'a présenté de malformations apparentes. Seuls quelques œdèmes et des hémorragies localisées furent observés.

TABLEAU I.

Influence de doses croissantes de glutéthimide chez la Ratte gestante.

Doses (mg/kg).	Durée.	Nombre de femelles.	Pourcentage d'avortements.	Nombre moyen de fœtus par portée.	Nombre d'anomalies apparentes.
Témoin.......	–	15	0	9,3	0
50...........	6e au 14e jour	16	0	8,7	0
100...........	6e » 14e »	10	20	9,0	0
250...........	6e » 14e »	18	50	9,1	0 (*)
250...........	1er » 14e »	20	55	8,5	0
500...........	6e » 14e »	12	41	8,8	0 (*)
500...........	1er » 14e »	14	71	7,3	0

(*) Existence d'accidents mineurs : œdèmes, hémorragies, léger retard de développement.

Les souris (tableau II) ont réagi sensiblement comme les rats. Toutefois des résorptions fœtales furent déjà observées pour des doses de 50 mg/kg. Dans les autres séries les résorptions atteignirent 50 à 60 %, seuls quelques fœtus présentaient des œdèmes ou des hémorragies localisées. Aucune malformation apparente n'a été observée.

TABLEAU II.

Influence de doses croissantes de glutéthimide chez la Souris gestante.

Doses (mg/kg).	Durée.	Nombre de femelles.	Pourcentage d'avortements.	Nombre moyen de fœtus par portée.	Nombre d'anomalies apparentes
Témoin.......	–	15	7	10,1	0
50...........	6e au 14e jour	20	20	9,3	0
100...........	6e » 14e »	13	23	8,6	0
250...........	6e » 14e »	18	50	7,2	0 (*)
500...........	6e » 14e »	18	61	7,5	0 (*)

(*) Existence d'accidents mineurs : œdèmes, hémorragies, léger retard de développement.

Chez le Lapin (tableau III), on constata comme chez les deux espèces précédentes un accroissement de la fréquence des résorptions fœtales avec l'augmentation des doses de glutéthimide. Avec 200 et 400 mg/kg, soit 30 à 50 fois les doses thérapeutiques, le pourcentage de résorptions fœtales a été respectivement de 50 et de 80, cependant les fœtus survivants étaient de taille normale et n'ont présenté aucune anomalie apparente ([2]).

Ainsi malgré certaines analogies chimiques, l'action du glutéthimide sur le développement embryonnaire est nettement différente de celle de la thalidomide.

Si de fortes doses de glutéthimide sont capables d'interrompre la gestation chez les trois espèces examinées elles ne produisent pas pour autant de malformations.

Bien que nos connaissances biochimiques soient encore fragmentaires, on peut penser que la différence d'action de ces deux somnifères est liée à la nature de leurs métabolites. En effet, la thalidomide est décomposée par hydrolyse en donnant comme principaux métabolites des acides phtalique et glutamique ([3]). Ce dernier pourrait bloquer des synthèses enzymatiques impliquées dans le métabolisme intermédiaire et devenir ainsi tératogène. Le glutéthimide au contraire est désintégré comme la plupart des somnifères par oxydation et donne des dérivés glucoconjugués qui ne semblent pas interférer avec le développement embryonnaire. L'étude de l'action de ces métabolites est susceptible de fournir des indications nouvelles sur le mode d'action de certaines substances tératogènes.

TABLEAU III.

Influence de doses croissantes de glutéthimide chez la Lapine gestante.

Doses (mg/kg).	Durée.	Nombre de femelles.	Pourcentage d'avortements.	Nombre moyen de fœtus par portée.	Nombre d'anomalies apparentes.
Témoin	–	8	0	10,8	0
100	6e au 12e jour	8	25	9,9	0
100	8e » 14e »	8	15	10,1	0
150	6e » 12e »	8	25	9,4	0
150	8e » 14e »	8	15	9,8	0
200	6e » 12e »	8	50	12	0
250	6e » 12e »	8	40	8	0
400	6e » 12e »	8	85	5	0
400	8e » 14e »	8	75	8,5	0

(*) Séance du 11 février 1963.

([1]) A. GIROUD, H. TUCHMANN-DUPLESSIS et L. MERCIER-PAROT, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 765.
([2]) H. TUCHMANN-DUPLESSIS et L. MERCIER-PAROT, *C. R. Soc. Biol.*, 1963 (sous presse).
([3]) H. KEBERLE, K. HOFFMANN et K. BERNHARD, *Experientia*, 18, 1962, p. 105.

(Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine, Paris.)

PHYSIOLOGIE. — *Variation de l'activité de la décarboxylase de l'acide* L (+)*-glutamique de l'écorce cérébrale du Rat en inanition protéique.* Note (*) de MM. **Jacques Gayet** et **Paul Lehr**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'inanition protéique totale, prolongée jusqu'à un mois avant la mort, chez le Rat adulte, a pour résultat d'augmenter l'activité de la décarboxylase de l'acide L (+)-glutamique de l'écorce cérébrale, bien que le nombre des cellules et la masse protoplasmique tissulaires ne varient pas.

Le jeûne protéique total chez le Rat adulte, poursuivi jusqu'à la mort, dans des conditions nutritionnelles et de milieu rigoureuses, ne modifie pas la concentration en acide désoxyribonucléique, en protéines et en azote total de l'écorce cérébrale ([1]). Ces résultats prouvent que cette région du système nerveux central, malgré la suppression des protéines dans la ration alimentaire, et, à l'inverse du foie ([2]), n'est le siège, ni d'une multiplication cellulaire, ni d'un accroissement de la masse protoplasmique.

Dans cette Note préliminaire, nous étudions l'activité de la décarboxylase de l'acide L (+)-glutamique au niveau de l'écorce cérébrale du Rat adulte, étant donnée la position importante occupée par cette enzyme dans le mécanisme de la biosynthèse de l'acide γ-aminobutyrique ([3]).

Méthodes. — Les expériences sont faites sur des rats mâles, adultes, de la race Wistar, dont la souche est régulièrement entretenue dans le laboratoire depuis cinq années. Ces animaux sont divisés en trois catégories : ceux recevant une ration complète renfermant 20 % de caséine [renforcée par de la L (—)-cystine] distribuée *ad libitum*; ceux recevant la même ration mais dépourvue totalement de caséine et de cystine, et, ceux recevant la ration complète distribuée en quantité restreinte (rats en inanition partielle) ([1]). Sur le cortex cérébral isolé et homogénéisé en tampon phosphate, pH 6,0, on évalue l'activité de la décarboxylase de l'acide L (+)-glutamique, selon la méthode manométrique de Roberts et Frankel ([4]), en présence d'une concentration constante de pyridoxal-5-phosphate (20 µg pour 140 mg de tissu frais).

Résultats expérimentaux. — Le tableau I indique les conditions expérimentales et les valeurs de l'activité de l'enzyme étudiée, dans les trois catégories nutritionnelles de rats, suivant la quantité d'acide glutamique décarboxylée en 1 h d'expérience, par rapport au phosphore de l'acide désoxyribonucléique et à l'azote protéique tissulaires. L'inanition partielle a pour résultat d'augmenter faiblement (7,8 % au 80e jour environ) l'activité de l'enzyme. Par contre, la dénutrition protéique totale provoque un accroissement, allant jusqu'à 21,5 % au 70e jour, de l'activité de cette même enzyme.

TABLEAU I.

Quantité d'acide L(+)-*glutamique* (en milligrammes) *décarboxylée en* 1 h *d'expérience*.
(Température : 37°C; pH 6,0; N à 99,995 %; pyridoxal-5-phosphate : 20 μg par fiole.)

	Acide glutamique (en mg)		
État nutritionnel.	pour 100 mg cortex frais.	pour 1 mg DNA-P (*).	pour 1 mg N protéique.
Rats nourris *ad libitum*	0,359 ± 0,020	66,5 ± 3,7	0,248 ± 0,014
Rats en inanition partielle :			
80 jours................	0,387 ± 0,022	68 ± 3,8	0,261 ± 0,015
Rats au jeûne protéique :			
9 jours................	0,390 ± 0,018	68,5 ± 3,1	0,265 ± 0,012
15 »	0,403 ± 0,020	71 ± 3,5	0,274 ± 0,013
30 »	0,408 ± 0,025	71,6 ± 4,3	0,277 ± 0,017
70 »	0,437 ± 0,026	76,7 ± 4,5	0,297 ± 0,018

(*) DNAP-P signifie phosphore de l'acide désoxyribonucléique.

Conclusions. — Bien que la concentration en protéines ne varie pas dans l'écorce cérébrale du Rat au jeûne protéique, l'activité de la décarboxylase de l'acide L (+)-glutamique augmente nettement jusqu'à sensiblement un mois avant la mort. On sait que les protéines-enzymes dépendent, dans leur activité, de la concentration en coenzyme et de leur vitesse propre de renouvellement ([5]). Mais, on sait également qu'au cours de jeûne protéique chez le Rat, il apparaîtrait une hyperactivité relative suivie d'une atrophie, au niveau de certaines glandes endocrines, notamment la cortico-surrénale ([6]). On a montré récemment, que les hormones stéroïdes modifiaient, *in vitro*, la structure protéique de certaines enzymes, en particulier de la déshydrogénase de l'acide glutamique, et, par conséquent, devaient être capables d'agir sur l'activité de ces enzymes ([7]). Les expériences poursuivies actuellement au laboratoire, ont pour but, compte tenu de ces faits, de tenter d'élucider la nature exacte des mécanismes impliqués dans les phénomènes que nous venons d'exposer.

(*) Séance du 11 février 1963.

([1]) P. LEHR et J. GAYET, *J. Neurochem.* (sous presse).
([2]) J. N. WILLIAMS Jr., *J. Nutrition*, 73, 1961, p. 199.
([3]) E. ROBERTS et E. EIDELBERG, *Intern. Rev. Neurobiol.*, 2, 1960, p. 279.
([4]) E. ROBERTS et S. FRANKEL, *J. biol. Chem.*, 188, 1951, p. 789.
([5]) H. WAELSCH, dans *Amino acid Pools*, Elsevier, Amsterdam, 1962.
([6]) A. ASCHKENASY, *Ann. Nutrition et Alimentation*, 15, 1961, p. B. 165.
([7]) K. L. YIELDING et G. M. TOMKINS, *Recent Progress in Hormone Research*, 18, 1962, p. 467.

(*Laboratoire de Physiologie générale, Faculté des Sciences, 15, place Carnot, Nancy.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Nouvel aspect des relations entre le lobe postérieur de l'hypophyse et la thyroïde.* Note de M. **Louis Zizine**, présentée par M. Robert Courrier.

L'ablation exclusive de la posthypophyse empêche, chez le Rat soumis au propylthiouracile, le développement d'un goitre.

En 1951, Courrier, Horeau, Morel et Marois (1) constatèrent que la thyroxine radioactive se concentrait électivement dans le lobe postérieur de l'hypophyse. L'affinité de cet organe pour d'autres hormones thyroïdiennes fut démontrée par Courrier, Roche, Michel et Colonge (2), par Ford, Pozner et Gross (3), ainsi que par Taurog, Harris, Tong et Chaikoff (4).

La possibilité de corrélations fonctionnelles entre la posthypophyse et le corps thyroïde pouvait donc paraître légitime. Mais, si l'action des hormones posthypophysaires sur l'activité thyroïdienne a suscité diverses recherches expérimentales, les résultats obtenus sont loin d'être concordants. En effet, alors que pour certains auteurs, tels Dubreuil et Martini (5), l'injection d'hormone antidiurétique s'accompagne d'une augmentation fonctionnelle de la thyroïde, pour d'autres, tels Courrier et Zizine (6), Brown-Grant (7), l'administration d'hormones posthypophysaires ne provoque aucune modification de l'activité thyroïdienne. Par contre, pour Courrier et Céhovic (8) l'hormone mélanophorique M. S. H. exercerait dans certains cas une influence sur l'activité thyroïdienne.

La contradiction de ces résultats, qui tient peut-être à la diversité des protocoles expérimentaux mis en jeu, nous a incité à envisager le problème sous une optique différente. Nous nous sommes proposé d'étudier les modalités réactionnelles de la thyroïde après l'exérèse du lobe postérieur de l'hypophyse. Dans une première série de recherches, nous avons exploré la fonction thyroïdienne chez des rats, mâles et femelles, privés exclusivement de la posthypophyse. Les critères d'activité utilisés — investigations effectuées avec le radioiode et étude histologique de la thyroïde— n'ont pas permis de mettre en évidence de différence fonctionnelle entre les animaux soumis à la posthypophysectomie et les animaux témoins.

Dans un contexte voisin, une seconde série de recherches fut alors entreprise. Sur un groupe de huit rats mâles Sprague-Dawley, d'un poids moyen de 150 g, l'ablation du lobe postérieur de l'hypophyse fut effectuée, le lobe antérieur restant en place. Un autre groupe de huit rats fut soumis à un simulacre d'opération (mise à nu de l'hypophyse sans aucune exérèse). Deux jours après l'opération, les deux groupes d'animaux reçurent un régime alimentaire contenant 0,10 % de propylthiouracile. Quinze jours après le début du régime, les animaux furent sacrifiés, les thyroïdes prélevées

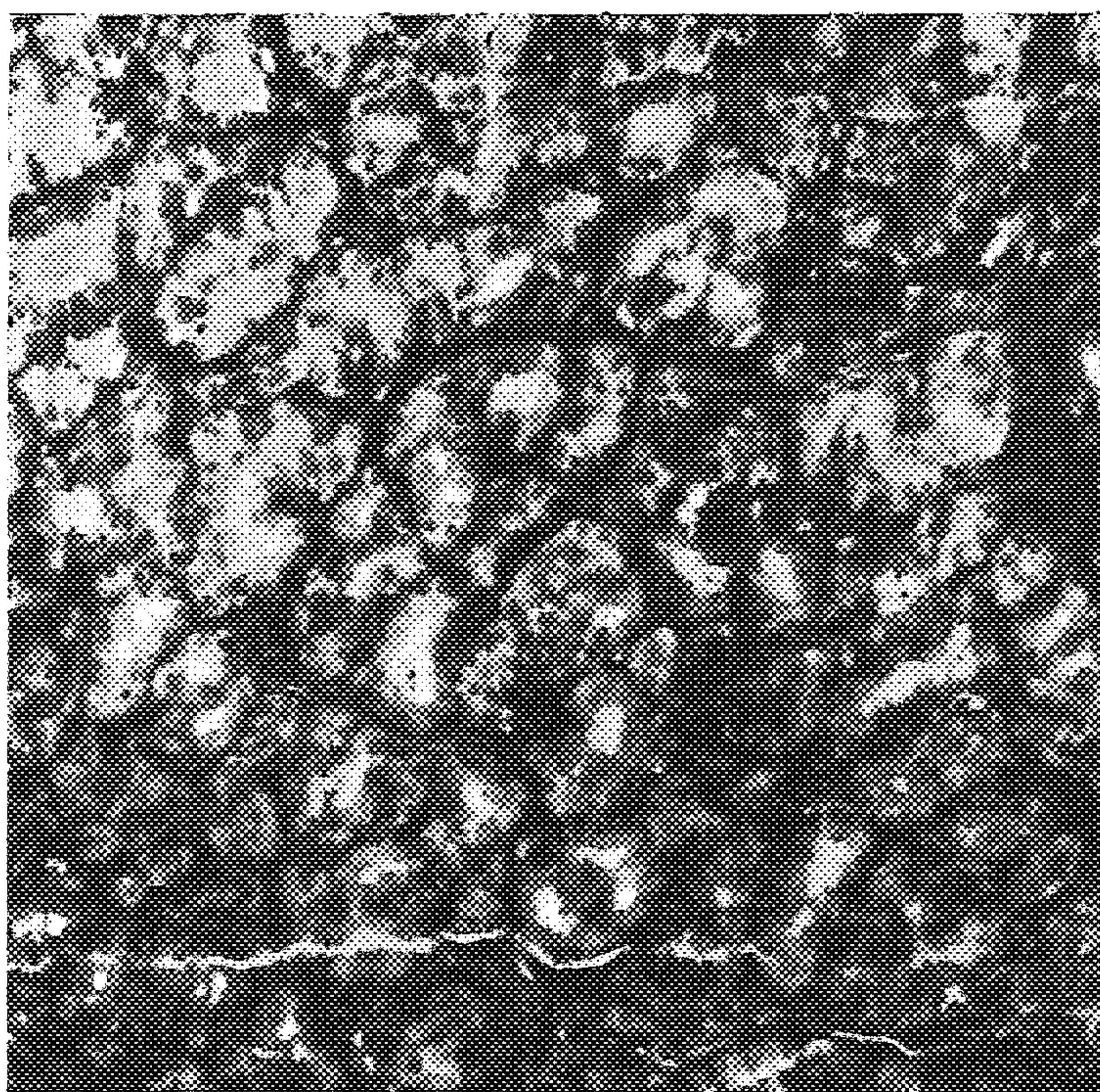


Fig. 1. — Témoins + P. T. U.

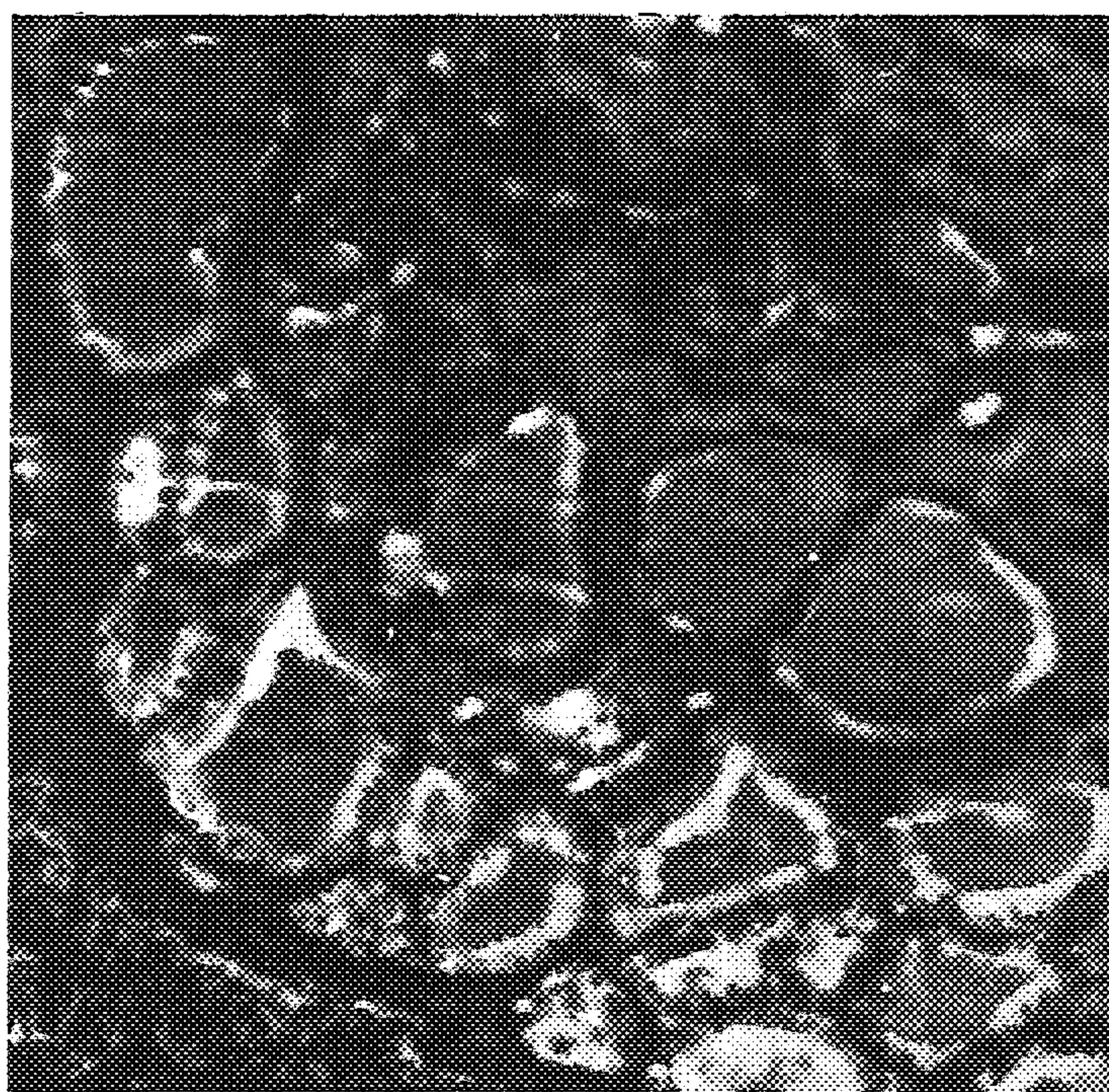


Fig. 2. — Posthypophysectomisés + P. T. U.

pesées et soumises à un examen histologique. Les résultats suivants ont été obtenus.

Groupes.	Poids des thyroïdes (mg).
Témoins + P.T.U.	37,2 (± 3,1)
Posthypophysectomisés + P.T.U.	19,3 (± 2,6)

Comme on peut le constater sur les clichés, les données histologiques observées au niveau des thyroïdes coroborent en tous points les modifications pondérales.

Les mêmes recherches effectuées chez des femelles aboutirent à des résultats comparables (34,2 mg pour les thyroïdes des rats témoins, 16,3 mg pour les thyroïdes des rats posthypophysectomisés).

Enfin, l'expérimentation suivante fut réalisée chez des rats mâles; des animaux posthypophysectomisés et des animaux témoins soumis à un simulacre d'opération reçurent, trois semaines après l'intervention, le régime au propylthiouracile précédemment décrit. Après 15 jours de régime, les animaux furent sacrifiés. Les résultats suivants ont été obtenus.

Groupes.	Poids des thyroïdes (mg).
Témoins + P.T.U.	35,4 (± 2,3)
Posthypophysectomisés + P.T.U.	21,2 (± 1,5)

Les enseignements fournis par l'histologie des thyroïdes se sont montrés strictement parallèles aux données pondérales.

A l'issue de ces séries de recherches effectuées sur des rats soumis au propylthiouracile, il apparaît que l'hyperplasie thyroïdienne ne s'est pas manifestée chez les animaux privés de posthypophyse. Ainsi la présence de la post-hypophyse semble indispensable au développement de la réaction goitrigène consécutive, comme on le sait, à une hypersécrétion d'hormone thyréotrope. Comment concilier ces faits expérimentaux avec les résultats obtenus dans nos recherches préliminaires, où l'ablation de la posthypophyse ne s'était accompagnée d'aucune modification fonctionnelle de la thyroïde ? La contradiction est peut-être plus apparente que réelle. Le lobe antérieur de l'hypophyse serait capable, en l'absence du lobe postérieur, d'assurer une sécrétion d'hormone thyréotrope suffisante pour les besoins d'un animal placé dans des conditions d'existence normale, mais ne pourrait répondre à des sollicitations beaucoup plus intenses comme celles suscitées par la présence de propylthiouracile. On peut évoquer à ce propos les faits observés par divers auteurs qui ont effectué des greffes d'hypophyse chez l'animal. Scow et Greer ([9]) ont montré, chez la Souris, que les greffes intraoculaires d'hypophyse s'accompagnaient d'une fixation thyroïdienne normale de ^{131}I et d'un indice de conversion T/S comparable à celui d'un animal témoin; par contre la réponse au propylthiouracile était très amoindrie. Von Euler et Holmgren ([10]) ont noté, chez le Lapin porteur de greffe intraoculaire d'hypophyse, une courbe de décroissance de ^{131}I semblable à celle d'animaux témoins; la réponse

thyroïdienne au froid et aux agressions était cependant très diminuée chez les animaux greffés. Il convient de rappeler que dans les greffons d'hypophyse on assiste toujours à une dégénérescence du lobe postérieur. Ainsi dans le cadre de nos recherches, il semble que la présence de la post-hypophyse soit indispensable pour une élaboration constamment normale d'hormone thyréotrope. Quant à la nature intime du rôle joué par le lobe postérieur de l'hypophyse dans la régulation du principe thyréostimulant, il paraît devoir s'intégrer dans le vaste contexte des interrelations hypothalamo-hypophysaires.

(1) R. Courrier, A. Horeau, M. Marois et F. Morel, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 776.

(2) R. Courrier, J. Roche, O. Michel, R. Michel et A. Colonge, Société de Chimie Biologique, séance du 17 juillet 1956, à Dijon.

(3) D. Ford, M. Pozner et J. Gross, *Anat. Rec.*, 121, 1955, p. 294.

(4) A. Taurog, G. Harris, W. Tong et J. Chaikoff, *Endocrinology*, 59, 1956, p. 34.

(5) Dubreuil et Martini, *XXe Congrès international de Physiologie*, Bruxelles, juillet 1956.

(6) R. Courrier et L. Zizine, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1577.

(7) Brown-Grant, *Ciba Colloquia on Endocrinology*, 10, 1957.

(8) R. Courrier et Céhovic, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 832.

(9) Scow et Greer, *Endocrinology*, 56, 1955, p. 590.

(10) Von Euler et Holmgren, *J. Physiol.*, 131, 1956, p. 137.

(Laboratoire de Morphologie expérimentale et d'Endocrinologie, Collège de France.)

BIOLOGIE. — *Mise en évidence d'un état de « diapause anticipée » chez certains Insectes.* Note (*) de MM. **René Cayrol**, **Pierre Jourdheuil** et **Jacques Missonnier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Par définition, l'état de diapause débute lorsque le développement morphogène cesse. Cependant, chez plusieurs Insectes, un ensemble de réactions, caractéristiques d'un développement de diapause (1), peuvent être mises en évidence bien avant l'arrêt de la morphogenèse.

L'opposition est apparemment fondamentale entre le dynamisme de l'Insecte en cours de développement et son inertie pendant la diapause. Un concept de discontinuité, inhérent à la perception de ces deux phénomènes, à la fois contraires et successifs, s'est imposé à notre esprit et, le cas échéant, tend à orienter notre raisonnement.

Ainsi, il a suffi qu'un type particulier de développement (1), caractérisé par un optimum thermique relativement bas (5-10°C), soit mis en évidence chez l'Insecte en état de diapause, pour qu'il soit immédiatement considéré, en l'absence de toute démonstration, comme particulier à cet état.

Il s'agit là d'un postulat, car rien ne prouve, *a priori*, que l'existence de ce développement soit subordonnée, chronologiquement et fonctionnellement, à l'arrêt de la morphogenèse. Nous avons déjà montré dans une Note antérieure (2) que le déroulement des stades ultimes de la diapause pouvait obéir à des lois très différentes de celles qui caractérisent ce « développement dit de diapause ». Inversement, il n'est pas impossible, *a priori*, que ce processus physiologique particulier puisse préexister à l'état de diapause.

Par exemple, la diapause (3) se manifeste dès l'achèvement des phénomènes d'histolyse (4) chez la nymphe de *Pegomyia betæ* Curt. (*Dipt.*, *Muscidæ*) et, après le dernier repas de la chenille, chez *Agrotis exclamationis* L. (*Lepid.*, *Noctuidæ*).

Or, dans les deux cas, c'est là le fait remarquable, on a la possibilité de susciter la reprise du développement morphogène après avoir exposé les Insectes à une température de 5°C pendant un laps de temps pratiquement constant, que cette exposition ait débuté avant ou peu après l'arrêt de la morphogenèse. En effet, ce développement est susceptible de reprendre :

— vers le 45e jour s'il s'agit de *P. betæ*, que le premier jour (date de transfert à 5°) soit indifféremment :

a. celui de la formation du puparium (les phénomènes d'histolyse se terminent alors vers le 15e jour);

b. celui de l'achèvement des phénomènes d'histolyse;

— vers le 80e jour s'il s'agit de *A. exclamationis*, que le premier jour soit indifféremment :

a. celui de la dernière mue larvaire (le dernier repas est pris vers le 50e jour).

b. celui du dernier repas de la chenille.

L'obtention de ces valeurs constantes implique, selon toute vraisemblance le déclenchement d'une seule et même série de réactions, quel que soit le stade morphologique (*a* ou *b*) atteint par l'Insecte lors de son transfert à 5°C. Dès le stade *a*, il apparaît un ensemble de caractères physiologiques, fonctionnels, susceptibles à ce titre de se « développer » à la température de 5°, selon des normes considérées comme caractéristiques du « développement de diapause ».

Un tel développement implique l'existence d'un état physiologique particulier. Nous pensions jusqu'ici qu'il s'agissait de l'état de diapause. Il s'agit en réalité d'un état qui interdit ou contribue à interdire la croissance de l'Insecte au-delà d'un stade morphologique « critique » déterminé, d'un état qui participe certes à l'état de diapause, mais qui peut exister bien avant l'arrêt de la morphogenèse, en d'autres termes d'un état « diapausigène ».

Le processus d'établissement de l'état « diapausigène » nous est inconnu. En revanche, celui qui conditionne son élimination n'est autre que le développement de diapause. L'établissement et l'élimination de l'état « diapausigène » peuvent donc être conçus comme les deux phases principales d'un phénomène global dont les dernières étapes n'impliquent pas obligatoirement l'existence de stades morphologiques correspondants déterminés. De par son autonomie relative, ce phénomène a une entité propre; chez certains Insectes, une « diapausigenèse » pourrait suivre son cours indépendamment de la morphogenèse.

Par contre, la morphogenèse cesse, dès l'instant où l'Insecte en état diapausigène parvient à un stade morphologique critique, et n'est susceptible de reprendre qu'avec l'élimination totale de cet état. Si les conditions auxquelles l'Insecte est soumis avant l'arrêt de la morphogenèse interdisent le développement de diapause, l'état diapausigène se maintient tel quel depuis son établissement jusqu'à la manifestation de la diapause; la durée de celle-ci sera relativement longue quelle que soit la nature du milieu (cas *b*). Au contraire, si les conditions précitées sont favorables au développement de diapause, l'état diapausigène est alors partiellement éliminé au moment où l'Insecte entre en diapause; la durée de celle-ci est susceptible d'être relativement courte (cas *a*). Dès lors, les variations affectant la durée de la diapause chez une même espèce peuvent facilement s'expliquer.

On peut même concevoir le cas limite d'une élimination totale de l'état « diapausigène » avant que l'Insecte ne soit parvenu au stade critique défini ci-dessus, concevoir en d'autres termes une « diapausigenèse » sans diapause. C'est ce qui semble se produire dans le cas de *Psylla pyri* (*Homopt.*, *Psyllidæ*) ([5]). Les Psylles hivernants atteignent le stade adulte durant le mois de septembre, parfois plus tard. Dès l'apparition de ce stade, ils manifestent normalement une diapause qui se traduit par l'absence de développement des organes génitaux. Fait remarquable, tous les Insectes

deviennent aptes à pondre vers le 15 décembre, quelle que soit la date de leur mue imaginale (cette dernière peut avoir lieu, dans une population naturelle, entre le 10 septembre et le 15 décembre). La durée de la diapause est donc d'autant plus courte que la mue imaginale a eu lieu plus tardivement à l'automne; elle peut éventuellement devenir nulle pour les Insectes ayant atteint le stade adulte à partir du 15 décembre. Selon notre conception, un « état diapausigène », propre à la forme hivernale s'établit chez les larves, à la fin de l'été; par la suite, l'abaissement de la température permet son élimination progressive, que l'Insecte ait atteint ou non le stade imaginal (6).

Inversement, il a été observé, chez quelques Insectes, un arrêt précoce du développement de certains organes bien avant l'entrée effective en diapause. Ce « déficit de maturation », tel qu'il a été qualifié par Schneider (7) pourrait être également attribué à la préexistence de l'état « diapausigène ».

Nous ne pensons pas que l'existence d'un « état diapausigène », antérieur à la manifestation de la diapause (« diapause anticipée ») soit exceptionnelle; ce qui est rare, c'est le fait que le développement propre à cet état puisse s'effectuer à une température supérieure au seuil thermique minimal de morphogenèse. Or, c'est la condition *sine qua non* requise pour qu'il soit possible de démontrer de façon simple la préexistence de cet état au moment critique où le développement cesse.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) H. G. ANDREWARTHA, *Biol. Rev.*, 27, 1952, p. 50-107.

(2) P. JOURDHEUIL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1062.

(3) Diapause déterminée par l'élevage des larves dans les conditions naturelles, pendant le mois de septembre pour *P. betæ* et à la température constante de 20°C pour *A. exclamationis*.

(4) J. MISSONNIER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1673.

(5) L. BONNEMAISON et J. MISSONNIER, *Ann. I. N. R. A.*, *Série Épiphyties*, 6, 1955, p. 457-528.

(6) Il a été démontré que ailleurs par ces Psylles adultes présentent un type morphologique particulier qui, lui, est incontestablement déterminé dès l'avant-dernière mue.

(7) F. SCHNEIDER, *Mitt. Schweiz. Ent. Ges.*, 21, 1948, p. 249-285.

(*I. N. R. A.*, *Station Centrale de Zoologie agricole*, *Versailles*, *Laboratoire d'Entomologie*, *Faculté des Sciences de Toulouse* et *Laboratoire de Recherches de la Chaire de Zoologie*, *École Nationale Supérieure Agronomique de Rennes*.)

ÉCOLOGIE. — *Fréquence des rencontres individuelles chez des Cavernicoles aquatiques, en fonction de l'hétérogénéité du substratum.* Note (*) de M. **André Chodorowski**, transmise par M. Albert Vandel.

Recherches des relations entre la diversité des biotopes souterrains et le nombre des rencontres parmi les individus de différentes populations aquatiques; ces rencontres déterminant la coaction biocénotique dans les eaux hypogées.

La coexistence de différentes espèces dans un milieu souterrain provoque deux types de rencontres : d'une part, les rencontres déterminées par la recherche active d'individus appartenant à une autre population, et d'autre part, les rencontres de hasard occasionnées par la présence dans le même milieu, d'individus appartenant à une autre espèce, mais présentant des exigences semblables.

Ces recherches ont porté sur des Cavernicoles aquatiques : *Pelodrilus leruthi*, *Stenasellus virei*, *Stenasellus buili*, *Faucheria faucheri*, *Cæcosphæroma virei*, *Niphargus orcinus virei*. Les expériences ont établi, d'une part l'existence des nombreuses rencontres parmi les individus introduits dans un milieu homogène, et d'autre part, une notable réduction des rencontres dans un milieu hétérogène. Lorsque l'observation directe de ce phénomène est irréalisable, nous nous contentons d'une estimation portant sur des nombres tirés d'expériences sur le préférendum du milieu. Il est évident que cette estimation ne porte que sur des rencontres de hasard, provoquées par la coexistence de plusieurs espèces sur un même substrat. Le nombre de rencontres réelles est donc remplacé dans ce cas par l'indice de probabilité de rencontre (ou plus exactement de coexistence simultanée dans le même secteur), d'au moins deux individus appartenant à des populations différentes.

Pour un milieu hétérogène (composé de substrats variés) la probabilité de rencontre est égale à

$$P(R_{\text{hét}}) = \frac{k_A k_B}{m_A m_B}$$

(k_A, nombre de cas d'apparition d'au moins un individu de la population A dans le secteur examiné du milieu hétérogène; m_A, nombre total d'observations sur la population A; k_B et m_B, mêmes valeurs pour la population B). Les valeurs de k et de m sont tirées d'une série expérimentale sur le préférendum du milieu relatif aux populations examinées.

Pour un milieu homogène, l'indice doit être calculé pour un secteur de superficie équivalente à celles des secteurs élémentaires du milieu hétérogène, d'après la simple loi d'addition et de multiplication des probabilités :

$$P(R_{\text{hom}}) = 1 - (1 - S)^{n}A, \quad 1 - (1 - S)^{n}B$$

(S, rapport entre la superficie du secteur examiné et la superficie totale

du milieu; n_A, nombre total d'individus de la population A; n_B, la même valeur pour la population B). Quand $n_A = n_B$, l'indice devient plus simple :

$$P(R_{hom}) = 1 - (1 - S)^{n^2}.$$

Les indices P ($R_{hét}$) généralement très bas vis-à-vis des indices P (R_{hom}), s'élèvent dans les secteurs dont les substrats sont préférés par l'une ou l'autre espèce examinée (tableau I, les nombres gras dans les trois premières colonnes) et culminent dans le cas où les deux espèces coexistentes sont attirées par le même substrat (tableau I, le nombre gras dans la quatrième colonne). Ainsi donc, si les résultats expérimentaux donnent des valeurs supérieures aux nombres calculés pour le milieu homogène, c'est l'indice que les deux populations sont attirées par le même substrat et que la concurrence y devient plus accentuée. Tandis que les valeurs inférieures à ces nombres prouvent la divergence des exigences par rapport au substratum et l'atténuation de la concurrence. Autrement dit, l'hétérogénéité du milieu entraîne la diminution du nombre des rencontres pour les populations présentant des comportements différents vis-à-vis du substratum et son augmentation pour les populations présentant des besoins analogues.

TABLEAU I.

Indices des probabilités de rencontres d'au moins deux individus appartenant à des populations différentes dans des secteurs de superficies équivalentes, en milieu homogène : P (R_{hom}), *et en milieu hétérogène :* P ($R_{hét}$).

Secteur du milieu.		*Pelodrilus leruthi* + *Stenasellus virei.*	*Stenasellus buili* + *Faucheria faucheri.*	*Niphargus orcinus virei* + *Faucheria faucheri.*	*Niphargus orcinus virei* + *Cæcosphæroma virei.*
P ($R_{hét}$)	Pierres	0,03	-	-	0,15
	Gravillon	0,07	**0,31**	**0,26**	**0,85**
	Gravier	-	0,01	-	-
	Sable	0,17	0,02	0,09	0,14
	Argile	**0,27**	**0,45**	**0,33**	0,20
	Limon	**0,27**	-	-	-
P (R_{hom})		0,79	0,50	0,72	0,38

La probabilité des rencontres est également fonction de la densité des populations. Le nombre d'individus influence les résultats expérimentaux et les estimations prévues.

Pour éviter les erreurs d'estimation, il est préférable de ne point tenir compte dans les calculs des individus qui demeurent longtemps immobiles dans les logettes et les terriers, car ils se trouvent en fait isolés des autres. On doit, du reste, rappeler que la recherche active d'une espèce vis-à-vis d'une autre (prédation, parasitisme, etc.) exige des méthodes plus perfectionnées.

(*) Séance du 11 février 1963.

(*Laboratoire Souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Fractionnement électrophorétique de l'extrait de thymus.* Note (*) de MM. **Kurt Hannig** et **Jean Comsa**, présentée par M. Robert Courrier.

L'extrait thymique de Bezssonoff et Comsa a montré des propriétés physiologiques très diverses (1). Il se pose la question de savoir si toutes ces propriétés physiologiques ne sont que divers aspects visibles de l'action d'un seul individu chimique, ou bien si l'extrait de Bezssonoff et Comsa contient plusieurs principes actifs. Une première tentative de fractionnement par l'électrophorèse à l'aide de l'appareil de Tiselius avait révélé, en effet (Bezssonoff et Comsa, inédit) que l'extrait était un mélange de trois substances qui représentaient respectivement 63, 17 et 8 % de l'extrait total. A cette époque, l'appareil de Tiselius ne permettait pas la récupération individuelle des fractions ainsi obtenues. L'identification de la fraction active était donc impossible. Les diverses méthodes d'électrophorèse sur papier étaient inutilisables en raison de l'adsorption particulièrement forte des préparations sur le papier.

La construction du séparateur en électrophorèse libre sous haut voltage de Hannig (2) a permis la reprise de ces tentatives. Le fractionnement a été fait dans une solution-tampon de pyridine-acide acétique ($\mu = 0{,}03$) à pH 4,9 sous 1 900 V et 200 mA. Le liquide débité par l'appareil est fractionné automatiquement en 48 échantillons, dans lesquels les fractions de la préparation sont recherchées à l'aide de la réaction à la ninhydrine (*fig.* 1).

On reconnaît sur la courbe trois sommets, correspondant respectivement aux échantillons nos 7, 14 et 20. Pour la titration biologique, les échantillons ont été regroupés comme suit :

La fraction (I) a été obtenue par la réunion des échantillons nos 6, 7 et 8;

La fraction (II) a été obtenue par la réunion des échantillons nos 12 à 16 inclus;

La fraction (III) a été obtenue par la réunion des échantillons nos 19 à 25 inclus.

Une fraction intermédiaire (int.) a été constituée par la réunion des échantillons nos 9, 10, 11, 17 et 18. Les préparations ont été récupérées par lyophilisation.

Un exemple de ces manipulations :

Extrait de thymus n° B. C. 47.

Quantité totale fractionnée	1500	mg
Récupéré fraction (I)	81,64	»
» » (II)	571,97	»
» » (III)	110,62	»
» » (int.)	211,34	»

La titration biologique de ces fractions a été faite avec la méthode de Comsa [3]. Cette méthode utilise la faculté des préparations du thymus de supprimer chez le cobaye thymithyréoprive castré l'influence de la thyroxine (injectée simultanément) sur le taux sanguin du cholestérol et sur le débit urinaire de la créatine. (L'épreuve de la cholestérinémie ne permet qu'une évaluation très approximative. La titration précise est faite à l'aide de l'épreuve de la créatinurie dans les limites de cette approximation.)

TABLEAU I.

Taux du cholestérol sanguin (°/₀₀) *des cobayes thymithyréoprives castrés ayant reçu des injections simultanées de thyroxine* (10 μg *pour* 100 g) *et de préparation de thymus.*

B. C. (γ/100 g).	B. C. 47.	Fraction n° (I).	(II).	(III).	(int.).
0........	0,69 + 0,13	-	-	-	-
20........	0,89 + 0,09	0,66 + 0,13	0,99 0,23	0,68 + 0,10	0,69 + 0,15
40........	**1,37 + 0,21**	0,68 + 0,15	**1,95 0,16**	0,65 + 0,14	0,70 + 0,15
70........	**1,99 + 0,13**	0,76 + 0,15	-	0,69 + 0,10	1,00 + 0,17
100........	2,07 + 0,11	0,71 + 0,17	-	0,75 + 0,10	**1,89 + 0,14**

Taux normal : 1,4 ± 0,13 °/₀₀.

TABLEAU II.

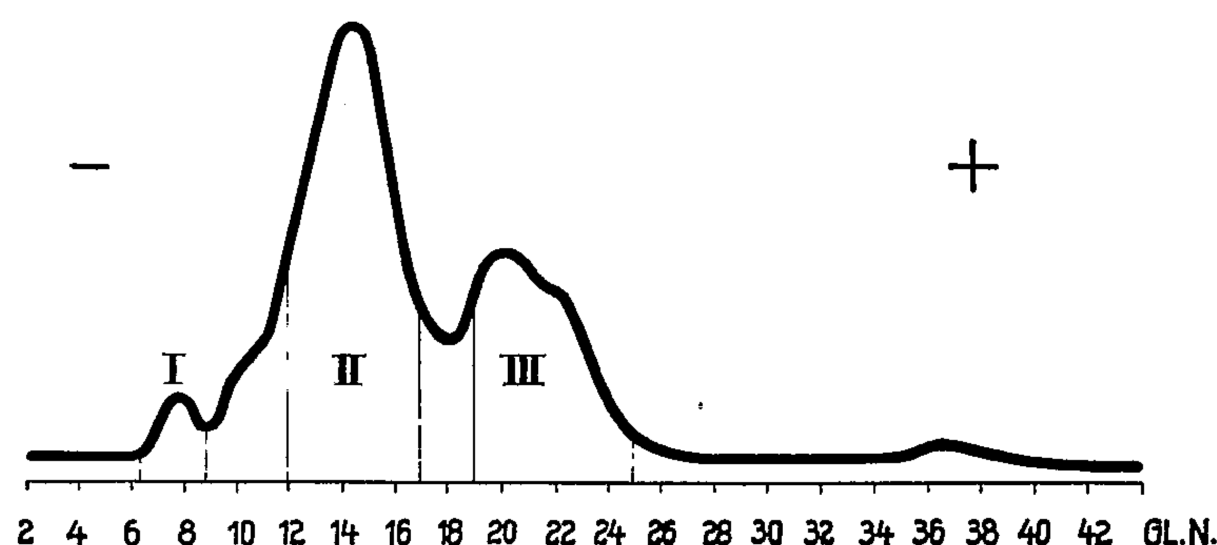
Taux d'excrétion de créatine (mg/100g/24 h) *chez des cobayes thymithyréoprives castrés ayant reçu des injections simultanées de thyroxine et de préparation de thymus.*

B. C. (γ/100 g).	Thyroxine (10 μg/100 g). B. C. 47.	Fraction (II).	Fraction (int.).	Thyroxine (20 μg/100 g). B. C. 47.	Fraction (II).
0.......	3,76 ± 0,61	-	-	4,81	-
9.......	-	3,86 ± 0,85	-	-	-
18.......	-	2,19 ± 0,25	-	-	-
20.......	2,46 ± 0,65	-	-	-	-
25.......	-	1,22 ± 0,14	-	-	-
26.......	-	0,84 ± 0,17	-	-	-
27.......	-	**0,43 ± 0,03**	-	-	-
30.......	1,41 ± 0,46	0,40 ns.	-	-	-
35.......	0,93 ± 0,37	-	-	-	-
40.......	0,60 ± 0,24	-	-	-	2,03 ± 0,35
42.......	0,47 ± 0,08	-	-	-	-
50.......	-	-	-	-	1,45 ± 0,43
52.......	-	-	-	-	0,97 ± 0,13
53.......	-	-	-	-	**0,64 ± 0,09**
60.......	0,39 ± 0,03	-	1,98 ± 0,64	2,18 ± 0,46	**0,59 ± 0,06**
65.......	-	-	1,42 ± 0,78	1,87 ± 0,35	-
70.......	-	-	1,29 ± 0,79	1,24 ± 0,18	-
75.......	-	-	0,89 ± 0,27	0,91 ± 0,17	-
78.......	-	-	0,71 ± 0,38	-	-
80.......	-	-	**0,42 ± 0,05**	0,83 ± 0,15	-
82.......	-	-	-	**0,56 ± 0,08**	-

Taux normal : 0,51 ± 0,10 mg/100 g/24 h.

Dans le cas de B. C. 47, à l'aide de l'épreuve de la cholestérolémie, il a pu être démontré que seules sont actives les fractions (II) et (int.) (*voir* tableau I). Donc l'épreuve de la créatinurie n'a été effectuée qu'avec ces deux fractions (*voir* tableau II).

A l'aide de l'épreuve de la créatinurie, l'activité des fractions (II) et (int.) a pu être mesurée plus exactement.



Fractionnement électrophorétique de l'extrait de thymus de Bezssonoff et Comsa (réaction à la ninhydrine).
Sur le trait horizontal sont inscrits les numéros d'ordre des échantillons.

Pour supprimer l'action de 10 μg de thyroxine, il a fallu injecter :
42 μg de B. C. 47 brut, ou 27 μg de fraction (II), ou 80 μg de fraction (int.).
Pour supprimer l'action de 20 μg de thyroxine, il a fallu :
82 μg de B. C. 47, ou 53 μg de fraction (II).
D'après la définition donnée ailleurs ([4]), une unité cobaye :
de B. C. 47 = 4,2 μg;
de fraction (II) = 2,7 μg;
de fraction (int.) = 8,0 μg.

La fraction (int.) n'est certainement pas autre chose qu'un mélange des fractions (I), (II) et (III) (voir *fig.* 1). Son activité peut donc être valablement attribuée à la part de fraction (II) qu'elle est supposée contenir. Il peut donc être conclu que le principe actif du thymus a pu être isolé par la méthode de Hannig sous une forme électrophorétiquement homogène.

La vérification de la pureté de cette préparation est en cours.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) Il en est rendu compte *in extenso* dans la monographie de J. Comsa (*Physiologie et Physiopathologie du thymus*, Doin, Paris, 1959).

(2) K. Hannig, *Z. anal. Chem.*, 181, 1960, p. 244.

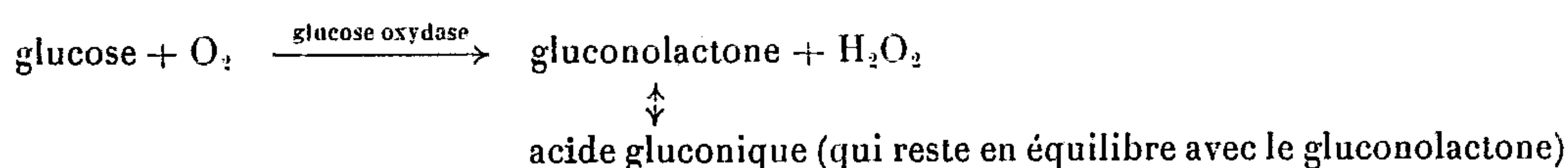
(3) J. Comsa, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 1035; *Amer. J. Physiol.*, 166, 1951 p. 550.

(4) J. Comsa, *loc. cit.*

(*Faculté de Médecine, Université de la Sarre, Hombourg.*)

BIOCHIMIE. — *Sur l'identification des substances antibactériennes présentes dans le miel.* Note (*) de M. **Pierre Lavie**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Il y a 25 ans environ que Dold [1] a découvert la présence d'un facteur antibiotique dans le miel, comparable à celui trouvé dans la salive, le lait, les sécrétions bronchiques et nasales. Dold et ses collaborateurs ont nommé cette substance *inhibine.* De nombreux travaux ont ensuite apporté des connaissances nouvelles sur le sujet, mais l'on peut dire que jusqu'à présent l'identification de l'inhibine n'avait pas été réalisée. Récemment une revue américaine vient de publier un article, sur l'identification de l'inhibine signé J. W. White et coll. [2]. Dans cette Note originale, *les auteurs montrent que l'inhibine du miel serait due exclusivement à la production de* H_2O_2 *dans le milieu.* Cet H_2O_2 serait formé grâce à l'action de la *glucose oxydase* suivant la réaction



$$\text{glucose} + O_2 \xrightarrow{\text{glucose oxydase}} \text{gluconolactone} + H_2O_2$$

$\updownarrow$

acide gluconique (qui reste en équilibre avec le gluconolactone)

Ils ont trouvé, d'une part cette action inhibitrice dans les milieux de culture où le miel produit plus de 35 µg de H_2O_2, par boîte de Pétri, en 2 h; d'autre part, que la quantité de H_2O_2 produite dans chacune des dilutions est proportionnelle à l'inhibition obtenue vis-à-vis de *Staphylococcus aureus.* Ces auteurs ont montré également que si l'on empêche la production de H_2O_2 dans le milieu par différents moyens on supprime l'effet inhibiteur. Enfin un miel bouilli et donc inactivé, additionné de 30 à 45 µg de H_2O_2 redevient actif sur *Staphylococcus aureus.*

Par une autre technique, nous montrons que l'hypothèse des auteurs américains ne résout pas tout le problème du pouvoir inhibiteur du miel.

Les auteurs américains ont contrôlé la présence d'*inhibine* dans leurs miels par la méthode, de Dold et Witzenhausen modifiée par Shade et coll. [3]. Dans cette méthode le miel (ou solution de miel dans du sérum physiologique) est mélangé directement au milieu de culture avant l'épreuve Nous employons une technique différente [4]; *nous mélangeons au milieu de culture un extrait de miel* (acétonique ou alcoolique) *au lieu de miel entier.* D'autre part, nos extraits subissent l'action de la chaleur, puisque le milieu prêt à l'épreuve est autoclavé à 120°, pendant 15 mn. Nous avons d'ailleurs montré depuis plusieurs années [[4], [5]], à l'inverse de tous les autres chercheurs, que la substance antibiotique du miel était thermostable dans une très large mesure (qu'on chauffe directement le miel ou qu'on chauffe les extraits). Nous avons éprouvé ainsi un grand nombre d'extraits de miel plus ou moins actifs sur une vingtaine de souches bactériennes

(à l'exclusion de *Staphylococcus aureus*). C'est ainsi, par exemple, que nous avons obtenu une activité antibactérienne à l'égard de *Bacillus subtilis* Caron avec les extraits suivants :

1° *Extrait alcoolique à chaud.* — L'extrait est évaporé, repris par l'eau, ajouté au milieu de culture et autoclavé. L'activité limite [1] correspond à l'extrait de 3 g de miel. L'extrait alcoolique *à froid* correspondant possède une activité limite avec 6 g de miel.

2° *Extrait acétonique à froid* [1]. — L'activité limite correspond à l'extrait de 10 à 12 g de miel.

3° *Extrait éthéré à partir d'un extrait alcoolique à chaud.* — L'extrait alcoolique à chaud (en présence d'acide sulfurique) est repris par l'éther. La liqueur obtenue est évaporée et reprise par l'eau, mélangée au milieu de culture et autoclavée. Dans ces conditions, l'activité limite correspond à 2 g de miel.

4° *Extraction de miel par l'éther.* — Un kilogramme de miel est extrait par 2 l d'éther (à froid). La liqueur est évaporée en partie et reprise par l'eau on procède alors à un entraînement par la vapeur d'eau. On obtient six fractions qu'on mélange au milieu de culture suivant les techniques habituelles. Les résultats sont consignés sur le tableau suivant :

	Fractions.	Activité antibactérienne.
a.	Fraction recueillie entre + 35 et + 95° (après évaporation de l'éther)	Inactive
b.	1re fraction recueillie à 95°	Active
c.	2e fraction recueillie à 95°	Très active
d, e, f.	Fractions recueillies à température plus élevée (avant évaporation de l'eau)	Inactive

Il existe donc une substance antibactérienne extractible par l'éther à froid et *volatile à* 95°.

L'activité antibactérienne de nos extraits de miel exclut l'action de H_2O_2 *produit grâce à une glucose oxydase.* Les manipulations et les chauffages successifs et prolongés éliminant ce mode d'action.

Par contre, les expériences de White et coll. ont montré d'une façon rigoureuse que l'inhibine (telle qu'elle est définie par l'École allemande) correspond bien à la formation de H_2O_2 dans le milieu, grâce à la présence de glucose oxydase.

Nous arrivons donc à cette conclusion : *Il existe certainement plusieurs substances antibactériennes présentes dans le miel.*

J'ai d'ailleurs toujours pris la précaution dans mes travaux de parler de « principe » ou de « facteur antibactérien » présent dans le miel et non pas de « l'inhibine ». Cette pluralité de substances, ayant des actions similaires, a créé entre nous et certains auteurs [6] des divergences de vues qui s'expliquent maintenant plus facilement. Il faut considérer, à l'heure

actuelle, que deux groupes de facteurs antibactériens sont présents dans les miels :

1° L'*inhibine*, correspondant à H_2O_2 produite dans le milieu grâce à la présence d'une enzyme dans le miel. Cette substance étant photolabile, thermolabile et détruite par la catalase. De plus, la dilution du miel par l'eau favorise la production d'inhibine.

2° *Un autre groupe de facteurs antibactériens* (une ou plusieurs substances voisines), photolabiles mais relativement thermostables (ils ne sont pas détruits à 80° pendant 30 mn). Cette substance est extractible par l'alcool à chaud, l'acétone et l'éther à froid et se retrouve après entraînement à la vapeur dans la fraction volatile à 95°. Sa conservation dans l'acétone au réfrigérateur excède deux ans.

Quant à l'origine de ces substances, certaines expériences que nous avons réalisées par ailleurs ([7]), nous permettent de penser que l'origine principale du facteur antibiotique du miel provient de l'Abeille. Cependant, dans quelques cas, nous avons réalisé en petite quantité l'extraction de substances analogues à partir de nectar de fleurs.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) H. Dold, D. H. Du et S. T. Dziao, *Z. Hyg.*, 120, 1938, p. 155-167.

(2) J. W. White, M. H. Subers et A. I. Schepartz, *American Bee Journal*, 102, n° 11, 1962, p. 430-431.

(3) J. E. Shade, G. L. Marsh et J. E. Eckert, *Food Research*, 23, 1958, p. 446-463.

(4) P. Lavie, *Ann. de l'Abeille*, 3, n°s 2-3, 1960.

(5) M. Gonnet et P. Lavie, *Ann. de l'Abeille*, 3, n° 4, 1960, p. 349-364.

(6) H. Duisberg et B. Warnecke, *Z. Lebensm.-Untersuch.N.-Forsch.*, 111, 1959, p. 111-119.

(7) P. Lavie (en cours de rédaction).

(*Station expérimentale d'Apiculture, I. N. R. A., Montfavet, Vaucluse.*)

BIOCHIMIE. — *Mode d'action de la phospholipase splénique* A. Note (*) de MM. **Jacques Lloveras**, **Louis Douste-Blazy** et **Paul Valdiguié**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Le tissu splénique présente une activité phospholipasique A suivant la terminologie de Contardi et Ercoli ([1]). Il transforme partiellement les ovolécithines en lysophosphatides mis en évidence par chromatographie sur papier et sur colonne d'acide silicique ([2]).

La caractérisation de lysophosphatidylcholine devait être complétée par la nature de l'acide gras libéré et par sa position dans la molécule de lécithine.

Nous mettons en présence, 6 h à 37° avec agitation continue, une préparation splénique et des ovolécithines, additionnés d'antibiotiques.

La préparation splénique est obtenue à partir de pulpe de rate fraîche de jeune bovidé traitée à 0° par l'acétone et l'éther, puis séchée sous vide.

Les ovolécithines sont purifiées par passage sur colonne de cellulose, d'acide silicique et d'alumine ([3]) et émulsionnées dans une solution tampon (acide citrique-phosphate disodique) de pH 4.

La réaction enzymatique est arrêtée par le mélange chloroforme-méthanol (1 vol/1 vol). Les acides gras libérés sont retenus par adsorption sur l'amberlite I. R. A. 400″ alors que les phospholipides sont entraînés par la phase chloroforme-méthanol. Les acides gras sont ensuite élués successivement avec : méthanol-acide acétique (5 vol/1 vol), chloroforme-méthanol-acide chlorhydrique 11 N (65 vol/33 vol/2 vol), méthanol-chloroforme (1 vol/2 vol), méthanol.

Les lysophosphatidylcholines sont séparées des phosphatidylcholines par passage sur colonne d'acide silicique et d'*Hyflo Super-cel.*

D'autre part, les lécithines résiduelles et les lysophosphatides sont saponifiés par la potasse alcoolique. Les acides gras de chacun de ces essais, méthylés par le diazométhane, sont chromatographiés en phase gazeuse (gaz vecteur : argon; détecteur à ionisation par rayons β; colonne de célite 545 imprégnée de polyéthylène-glycoladipate).

Les résultats résumés dans le tableau I sont exprimés en pourcentage molaire d'acides gras.

Tableau I.

	Acides saturés.		Acides non saturés.	
Produits d'hydrolyse.	Acide palmitique.	Acide stéarique.	Acide oléique.	Acide linoléique.
Acides gras :				
Libres	55,3	29,1	14,5	1,1
Lécithines résiduelles	36,2	20,1	37,2	6,5
Lysocithines	23,2	7,0	56,2	13,6
Lécithines du substrat	31,7	18,6	39,8	9,9

La phospholipase A de la rate libère une plus grande proportion d'acides gras saturés (84,4 % pour 15,6 % d'acides gras non saturés), entraînant ainsi la formation de lysophosphatidylcholine contenant 56,2 % d'acide oléique et 13,6 % d'acide linoléique.

Si nous comparons ces résultats :

— aux proportions d'acides gras saturés (31,7 % d'acide palmitique et 18,6 % d'acide stéarique) et d'acides gras non saturés (39,8 % d'acide oléique et 9,9 % d'acide linoléique) du substrat d'ovolécithine;

— à la composition des lécithines résiduelles (56,3 % d'acides gras saturés et 43,7 % d'acides gras non saturés);

— et aux résultats de Tattrie (4) : les ovolécithines présentent le plus souvent les acides gras saturés en position α et les acides insaturés en β, nous pouvons conclure que la phospholipase A splénique est cinq fois plus active sur les fonctions esters des acides gras en position α que sur celles des acides gras en position β.

Cette spécificité contraste avec celle des lécithinases de venin ou de pancréas qui agissent en position β sur des substrats naturels (Robertson et Lands) (5) ou sur des phospholipides synthétiques (de Haas et coll.) (6).

Nos résultats sont en accord avec ceux de Marinetti (7) qui a obtenu récemment par voie chimique des α et des β-lysophosphatidylcholines avec la présence possible d'acides gras non saturés en position β.

L'action phospholipasique de la rate aboutit ainsi à une hydrolyse préférentielle d'acides gras stéarique et palmitique dont la position α prépondérante laisse présumer la spécificité α de cette enzyme.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) A. Contardi et A. Ercoli, *Biochem. Z.*, 261, 1933, p. 275.

(2) J. Lloveras, L. Douste-Blazy et P. Valdiguié, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1172.

(3) D. N. Rhodes et C. H. Lea, *Biochem. J.*, 65, 1957, p. 526.

(4) N. H. Tattrie, *J. Lipid Research*, 1, 1959, p. 60.

(5) A. F. Robertson et W. E. M. Lands, *Biochem.*, 1, 1962, p. 804.

(6) G. H. de Haas, F. J. M. Daemen et L. L. M. Van Deenen, *Biochem. Biophys. Acta*, 65, 1962, p. 260.

(7) G. V. Marinetti, *Biochemistry*, 1, 1962, p. 350.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude comparée des composantes cytochromiques de différentes fractions subcellulaires de muscles utérin et cardiaque de Porc.* Note (*) de M. **Yves Gaudemer**, Mlles **Danièle Gautheron** et **Marie-Odile Cyrot**, présentée par M. Robert Courrier.

Les spectres cytochromiques comparés de sarcosomes de muscles utérin et cardiaque, et des fractions isolées à 100 000 g à partir des liquides surnageant les sarcosomes, sont donnés.

Dans un précédent travail [(1), (2)] il a été montré que les oxydations de différents substrats par des sarcosomes de muscle utérin de Porc étaient beaucoup moins intenses que celles observées en présence de sarcosomes de muscle cardiaque. Il nous a semblé intéressant d'étudier la composition de la chaîne cytochromique des sarcosomes de muscle utérin et de la comparer à celle des particules de cœur, pour établir la relation existant entre l'intensité respiratoire et la constitution de la chaîne cytochromique des deux types de particules.

La présente Note décrit les résultats obtenus.

Les sarcosomes de muscle cardiaque sont isolés à 11 500 g selon la technique de Crane et coll. (3); ceux de muscle utérin sont obtenus à 11 500 g par une méthode très voisine de celle décrite précédemment (2) : le premier broyage du muscle est fait dans du saccharose 0,32 M non tamponné (au lieu de saccharose 0,25 M + K_2HPO_4 0,01 M à pH 7,4); les particules sont remises en suspension dans une solution de saccharose 0,32 M + phosphate K 0,008 M + adénosine triphosphate $1,53.10^{-3}$ M, tamponnée à pH 7,2; elles sont resédimentées 10 mn à 20 000 g avant emploi.

Les liquides surnageants obtenus après sédimentation des deux types de sarcosomes à 11 500 g sont centrifugés à 100 000 g pendant 30 mn. Les culots obtenus ont eux aussi été étudiés spectrographiquement.

L'étude des spectres a été faite directement sur les culots à — 192° (t^o, N_2 liquide) selon la technique de Chaix et coll. (4); épaisseur des préparations : 0,8 mm; la détermination des maximums est faite à 10 Å près.

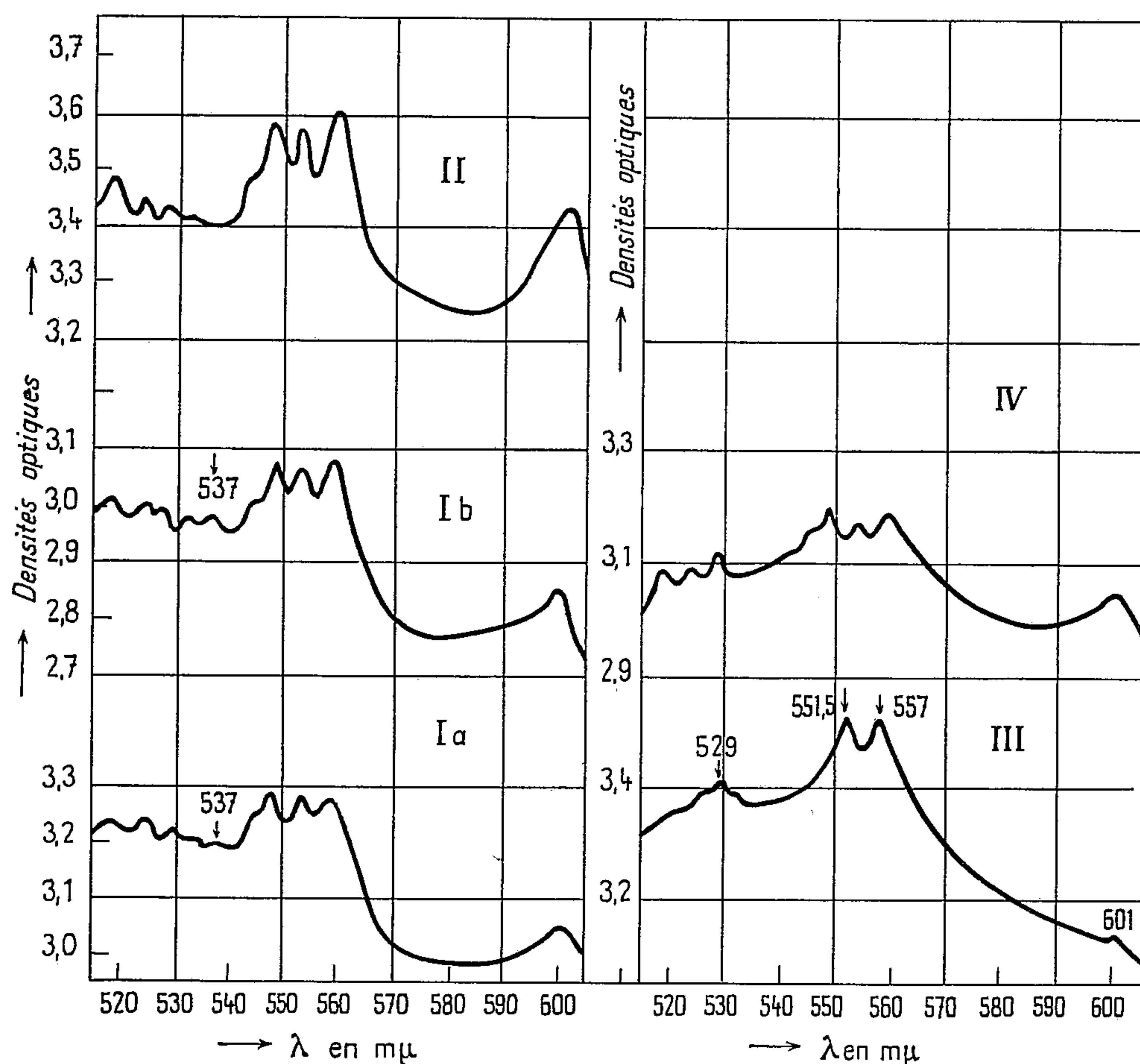
Les spectres I et II sont obtenus après réduction des sarcosomes; les spectres III et IV sont les spectres réduits des particules sédimentées à 100 000 g. Ces spectres permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° Le spectre des sarcosomes d'utérus (I *a*, I *b*) fait apparaître les mêmes composantes cytochromiques que la fraction correspondante de muscle cardiaque (II) :

Bandes caractéristiques des cytochromes	$(a+a_3)\alpha$.	$b\alpha$.	$c_1\alpha$.	$c\alpha_1$.	$c\alpha_2$.	$(a+a_3)\beta$.	$b\beta$.	$c_1\beta$.	$c\beta$.
Longueur d'onde (mμ)	601	558	553	548	545	534	529	524	518

Les sarcosomes utérins possèdent donc les composantes cytochromiques classiques, mais l'intensité des bandes d'absorption est nettement inférieure à celle observée pour les particules de cœur. Ceci est en accord avec la faible intensité respiratoire des sarcosomes utérins [(1), (2)].

D'autre part, on observe la présence d'une bande supplémentaire à 537 mμ dans les particules d'utérus; cette bande est probablement $c\alpha_3$ (5).



I. Sarcosomes de muscle utérin (*a*, réduction spontanée; *b*, réduction par l'hydrosulfite).
II. Sarcosomes de cœur. Réduction par le diphosphopyridine-nucléotide réduit (NADH + H^+).
III. Culots de centrifugation des surnageants de sarcosomes utérins (30 mn à 100 000 g). Réduction par le NADH + H^+.
IV. Culots de centrifugation des surnageants de sarcosomes cardiaques (30 mn à 100 000 g). Réduction par le NADH + H^+.

2° Les spectres des culots sédimentés à 100 000 g à partir des liquides surnageants sont nettement différents selon l'origine. Pour le muscle utérin (III) le spectre présente deux bandes α prédominantes à 551,5 et 557 mμ; la position de ces bandes est approximativement celle des deux bandes α du cytochrome b_5 ou des cytochromes b ou c_1. La présence de bandes $\alpha\,(a + a_3)$ à 601 mμ, et βb à 529 mμ montre qu'il ne s'agit

pas là d'un spectre de cytochrome b_5 microsomique pur. Comme les bandes du cytochrome *c* sont absentes, on peut penser qu'il s'agit de fragments sous-mitochondriaux ayant perdu tout leur cytochrome *c* au cours de la préparation [6]. Cependant, le rapport des densités optiques des bandes 551,5 et 557 mμ sur celle de la bande 601 mμ (*d*°, 551,5/601; *d*°, 557/601) étant plus fort que dans les sarcosomes, on peut penser que le spectre observé correspond à la superposition de spectres de cytochrome b_5 et de fragments de sarcosomes ayant perdu leur cytochrome *c*.

Dans le cas du cœur (IV) on a affaire à un spectre peu intense, mais caractéristique, de la chaîne cytochromique classique des sarcosomes.

(*) Séance du 28 janvier 1963.

(1) D. GAUTHERON, Y. GAUDEMER et F. ZAJDELA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3064.
(2) D. GAUTHERON, Y. GAUDEMER et F. ZAJDELA, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 43, 1961, p. 193.
(3) F. L. CRANE, J. F. GLENN et D. E. GREN, *Biochim. Biophys. Acta*, 22, 1956, p. 476.
(4) P. CHAIX et CL. FROMAGEOT, *Bull. Chim. biol.*, 24, 1942, p. 1259.
(5) R. W. ESTABROOK, *J. Biol. Chem.*, 223, 1956, p. 781.
(6) B. CHANCE et G. R. WILLIAMS, *J. Biol. Chem.*, 217, 1955, p. 395.

(*Laboratoires de Chimie biologique, Facultés des Sciences, 96, boulevard Raspail, Paris*, 6e et 93, *rue Pasteur, Lyon*, 7e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'induction de la β-galactosidase au cours de la sporulation chez* Bacillus megaterium. Note (*) de M. **Jean-Paul Aubert** et Mlle **Jacqueline Millet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'induction de la β-galactosidase chez *B. megaterium* en voie de sporulation montre qu'un gène de croissance reste fonctionnel jusqu'à un stade avancé de la phase de sporulation. L'effet du glucose sur cette induction et sur la sporulation est discuté.

Les expériences de transformation chez *B. subtilis* ont montré que la sporulation est contrôlée par des gènes spécifiques ([2]). Ces gènes, réprimés pendant la croissance, ne fonctionneraient qu'après l'arrêt de celle-ci. On connaît quelques modifications du métabolisme de la cellule pendant la phase de sporulation, relatives à la biosynthèse protéique [([3]), ([4])] ou nucléique [([5]), ([6])]. D'autre part, on sait qu'au-delà d'un certain temps la sporulation est irréversible.

La question se pose de savoir si, à la dérépression des gènes de sporulation, correspond ou non une répression des gènes de croissance. Nous y répondons partiellement ici par la mesure de la biosynthèse induite de la β-galactosidase chez une souche $Sp^+ Gal^-$ ([1]) et une souche Osp Gal^- ([1]) de *B. megaterium*, dans des conditions où ni l'inducteur, le galactose, ni le glucose n'empêchent la sporulation de la souche Sp^+.

Techniques. — La souche $Sp^+ Adé^- Gal^-$ ([1]) et le mutant de sporulation Osp $Adé^-$ Gal^- qui en dérive, proviennent de la souche sauvage MA Sp^+. Ces mutants ne concentrent pas le galactose ([7]) qui induit cependant la synthèse de la β-galactosidase dans les cellules cultivées en présence de glycérol. Les milieux et conditions de culture ont été décrits ailleurs ([8]). Les substrats carbonés sont utilisés à la concentration de 1 g/l. L'extrait enzymatique est obtenu par broyage des cellules dans l'appareil de Mickle. La β-galactosidase est dosée selon ([9]).

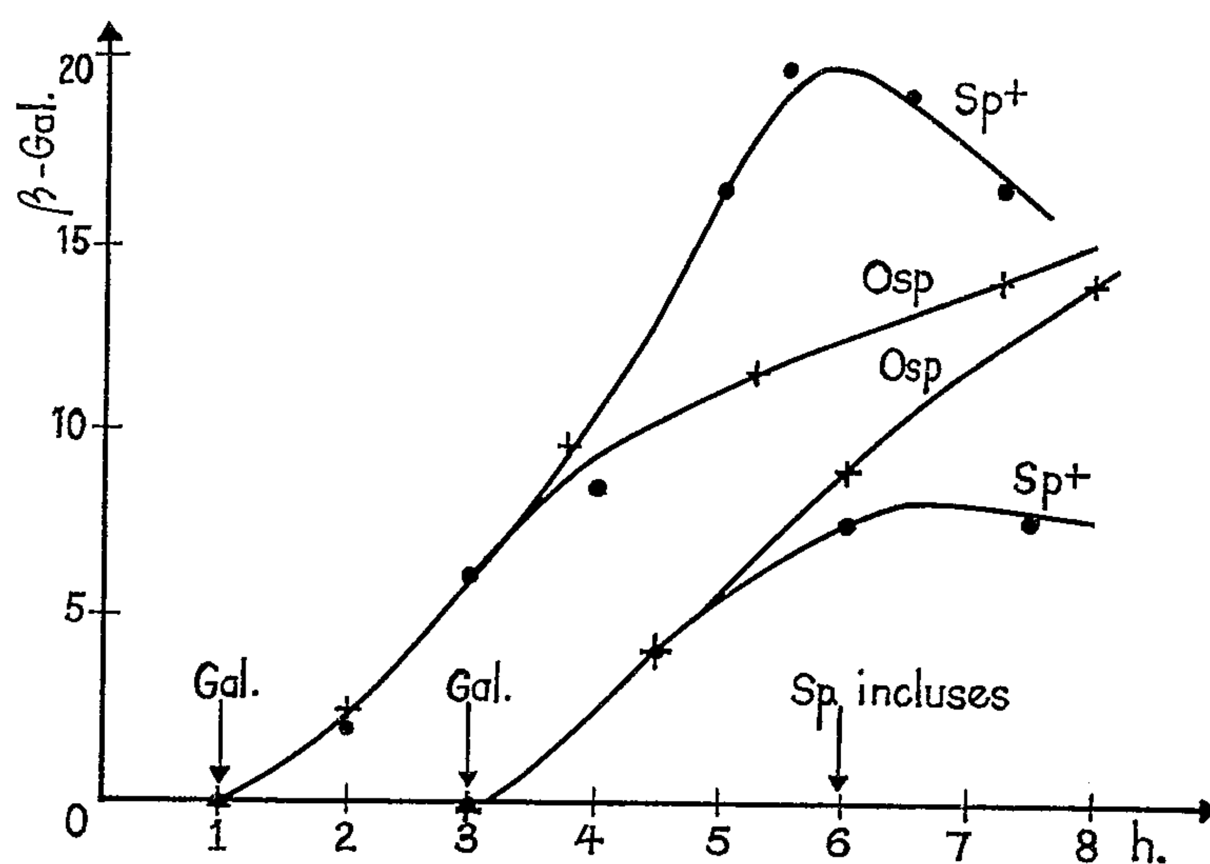
Résultats. — Les bactéries, cultivées dans le milieu minéral additionné d'extrait de levure Difco et de glucose, sont centrifugées lorsque la croissance atteint les 3/4 de la valeur maximale, lavées avec le milieu minéral supplémenté en adénine (10 mg/l) puis remises en suspension dans ce milieu à raison d'environ 4.10^7 cellules/ml. C'est le temps zéro (t_0) de la sporulation. Dans ces conditions, la souche Sp^+ sporule avec un rendement voisin de 100 %, les spores réfringentes apparaissent dans les cellules à t_6 ([1]).

L'effet du glucose dépend du temps auquel on l'ajoute : à t_0, on observe une reprise de la croissance sans sporulation; à t_1, la reprise de la croissance s'accompagne d'une sporulation apparemment normale et le nombre de spores thermorésistantes à t_7 correspond à celui des cellules à t_0; à t_3, on

n'observe plus de reprise immédiate de la croissance, la sporulation est normale. Le galactose n'a aucun effet sur la sporulation quel que soit le moment de son addition.

La figure rapporte l'induction de la β-galactosidase dans les souches Sp$^+$ et Osp selon que le galactose est ajouté à t_1 ou à t_3. Les unités sont arbitraires, la référence 100 correspond à la souche sauvage en croissance en présence de galactose ou de glycérol galactose. Le niveau d'induction des deux souches utilisées ici, en croissance en présence de glycérol galactose, est environ 50.

On voit sur la figure que l'enzyme est induite d'une manière comparable dans les deux souches. Dans la souche Sp$^+$, l'induction se poursuit jusqu'à l'apparition des spores incluses à t_6, elle semble alors s'arrêter et l'on ne



Induction de la β-galactosidase dans les souches Sp+ et Osp.

retrouve pas d'activité dans les spores libres à t_{24}. L'addition de glucose simultanément au galactose inhibe, aussi bien à t_1 qu'à t_3, toute biosynthèse de l'enzyme.

Discussion. — La β-galactosidase est typiquement une enzyme de croissance, elle n'apparaît jamais spontanément dans la souche sauvage au cours de la sporulation. Si l'on remarque que le système de biosynthèse de cette enzyme n'a aucune raison d'être particulièrement privilégié, on peut penser que les autres systèmes de croissance demeurent également fonctionnels jusqu'à un stade avancé de la phase de sporulation.

L'action inhibitrice du glucose est sans doute l'expression du même phénomène pendant la phase de croissance ou de sporulation. La non-inhibition de la sporulation doit signifier que la synthèse des enzymes formées après t_1 n'est pas sensible à l'effet du glucose.

La conception qui oppose croissance et sporulation comme des phénomènes s'excluant réciproquement, doit sans doute être révisée. On peut

concevoir que, jusqu'à un stade avancé de la phase de sporulation tous les systèmes coexistent, soumis seulement à de nouvelles conditions de régulation par suite de l'apparition de composés nouveaux dans la cellule ou de changements dans la concentration de composés anciens [8]. Et il n'est pas exclu d'interpréter la croissance et la sporulation découlant de l'addition de glucose à t_1 comme l'expression simultanée des deux phénomènes dans la même cellule, observation qu'il faut peut-être rapprocher de la sporulation en cours de croissance de *B. megaterium* cultivé en présence de lactose [10].

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) *Abréviations :* Sp^+, souche sporogène; Osp, souche oligosporogène (2); Gal^-, souche ne pouvant utiliser le galactose pour la croissance; $Adé^-$, souche exigeant l'adénine; t_1, t_2, etc., temps en heures après t_0.

(2) P. Schaeffer et H. Ionesco, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3125.
(3) R. E. Monro, *Biochem. J.*, 81, 1961, p. 225.
(4) J. Szulmajster et P. Schaeffer, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 220.
(5) I. E. Young et P. C. Fitz-James, *J. Bioph. Biochem. Cyt.*, 6, 1959, p. 467.
(6) M. R. Valle et A. I. Aronson, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 9, 1962, p. 421.
(7) J. Millet et J.-P. Aubert, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3264.
(8) J.-P. Aubert, J. Millet, E. Pineau et G. Milhaud, *Biochim. Biophys. Acta*, 51, 1961, p. 529.
(9) O. E. Landman, *Biochim. Biophys. Acta*, 23, 1957, p. 558.
(10) J.-P. Aubert, J. Millet et C. May, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1731.

(11) Ce travail a bénéficié de l'assistance technique de Mme A. Hameury et de Mlle M. Geurie.

(Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur, Paris.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 FÉVRIER 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée d'une INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETISM, qui aura lieu à Nottingham, Angleterre, du 7 au 11 septembre 1964, organisée par l' « Institute of physics » et la « Physical Society » sous les auspices de l'Union internationale de physique pure et appliquée et du « British national Committee for physics of the Royal Society ».

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 19 février 1962 et enregistré sous le n° 14.276, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de physique.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. HENRI MOUREU présente à l'Académie une collection des rapports et du tirage à part ci-dessous, relatifs à la pollution de l'atmosphère et aux moyens d'y remédier :

1° *Étude de la pollution de l'atmosphère du Nord-Ouest du Département de la Seine pendant l'année* 1959 — *pendant l'année* 1960 — *pendant l'année* 1961 (*Opération Boucle de la Seine*);

2° *Étude de la pollution de l'atmosphère de Paris par les gaz d'échappement des véhicules automobiles pendant l'année* 1960 — *pendant l'année* 1961 (*Opération Oxyde de carbone*);

3° *Étude de la pollution de l'atmosphère par les foyers domestiques et industriels dans les XI*e *et XVI*e *arrondissements de Paris* (*Opération Zones sans fumées* 1961);

4° *Données chimiques générales concernant la pollution de l'atmosphère des villes*, par HENRI MOUREU et LOUIS TRUFFERT. [Extrait des *Comptes rendus du Colloque international de Royaumont* (avril 1960)].

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Catalogue photographique du Ciel. Zone Uccle-Paris.* Volume II. *Déclinaison* + 35° (1900,0).

2° *Svenskt jordbruk och skogsbruk* 1913-1962. Minnesskrift utgiven av Kungl. Skogs-och Lantbruksakademien i anslutning till Akademiens 150-årsjubileum 28 januari 1963.

3° *The rate of secretion and electrolyte content of normal gastric juice*, by Bengt Nordgren (Thèse, Uppsala).

4° *Studies of linear and toroidal pinch discharges.* Inaugural dissertation by Sven Svennerstedt.

5° Académie des sciences de l'U.R.S.S. Section sibérienne. Nikolaï Sergeevitch Ivanov. *Teploobmen v kriolitozone* (*Échange de chaleur dans la zone de cryolithe*).

6° Id. Filiale de Bachkirie. Institut des mines et de géologie. Aleksandra Pavlovna Tjajeva, Anna Abramovna Rojdestvenskaja, Evgenija Vasil'evitch Tchibrikova. *Brakhiopody, ostrakodi i spory srednego i verkhnego devona Bachkirii* (*Brachyopodes, ostracodes et spores du dévonien moyen et supérieur de Bachkirie*).

ÉLECTIONS, DÉLÉGATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la section de Chimie en remplacement de M. *Gabriel Bertrand*, décédé.

Le nombre de votants étant 62, le scrutin donne les résultats suivants :

	Nombre de suffrages.	
	1er tour.	2e tour.
M. Jean Roche	24	36
M. Paul Laffitte	19	17
M. Maurice-Marie Janot	18	9
M. Edgar Lederer	1	

M. **Jean Roche**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

M. **Robert Courrier** est désigné pour représenter l'Académie au **82e Congrès annuel** que l'**Association française pour l'avancement des sciences** tiendra à Rennes, du 1er au 6 juillet 1963.

A 16 h 10 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 40 m.

R. C.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Étude de la stabilité des chambres d'équilibre à étranglement dans le cas de l'asservissement de la puissance électrique à la puissance hydraulique.* Note de M. **Léopold Escande.**

Dans des études antérieures [1], nous avions étudié les phénomènes qui interviennent dans une cheminée d'équilibre à étranglement lorsque la section horizontale de la chambre F est inférieure à la section limite de Thoma F_{TH}, avec une régulation à puissance électrique constante.

Nous nous proposons d'étendre aujourd'hui ces résultats au cas de la régulation avec asservissement de la puissance électrique à la puissance hydraulique faisant correspondre à une chute instantanée effective :

$$(1) \qquad H = H_0(1+\lambda)$$

une puissance

$$(2) \qquad QH = Q_0 H_0 (1+\mu\lambda), \qquad \text{avec} \quad 0<\mu<1.$$

Nous nous plaçons dans le cas où la section F est inférieure à la section limite F_0 :

$$(3) \qquad F < [F_0 = (1-\mu) F_{TH}].$$

Dans ce cas, en l'absence d'étranglement, la chambre serait le siège d'oscillations dont les amplitudes successives tendraient vers l'infini, suivant une loi exponentielle.

1. Comme dans notre étude précédente, nous supposons, tout d'abord que l'étranglement provoque une perte de charge $r = mv$ proportionnelle à v, hypothèse sans aucune réalité physique.

On a ici, avec les notations habituelles

$$H = H_0 + X + \varepsilon' R$$

ou

$$h - h_0 = x + \varepsilon' r = x + mv,$$

$$u = \frac{Q}{Q_0} = 1 - (1-\mu)\frac{h-h_0}{h_0} = 1 - \frac{x}{\dfrac{h_0}{1-\mu}} - \frac{mv}{\dfrac{h_0}{1-\mu}}.$$

En comparant cette expression de u à celle que nous avions précédemment obtenue, nous constatons que les deux expressions deviennent identiques si l'on substitue la constante $h_{0\mu} = h_0/(1-\mu)$ à la constante h_0 de notre première étude.

Compte tenu de cette remarque et des résultats obtenus dans notre travail antérieur, nous sommes amenés à conclure que, si l'on suppose réalisées les trois conditions suivantes, comme tel est toujours le cas dans les applications pratiques :

(4) $$h_{0\mu} > m, \qquad h_{0\mu} > 2p_0, \qquad 2p_0 h_{0\mu} > 1,$$

la condition (3) entraînant la suivante :

$$2p_0 h_{0\mu} < 1,$$

on obtient dans la cheminée :

— pour $m < r_1$: des oscillations amplifiées à l'infini;

— pour $m = r_1$: des oscillations entretenues;

— pour $r_1 < m < r_2$: des oscillations amorties jusqu'à zéro;

— pour $r_2 < m$: un amortissement apériodique;

avec

$$r_1 = \frac{1 - 2p_0 h_{0\mu}}{h_{0\mu} - 2p_0} \qquad \text{et} \qquad r_2 = r_1 + \frac{2(h_{0\mu} - 2p_0)}{h_{0\mu} - 2p_0}.$$

Les oscillations entretenues correspondant au cas où $r = r_1$ ont pour période, en grandeur relative :

$$T' = \frac{\sqrt{h_{0\mu}^2 - 1}}{h_{0\mu} - 2p_0}.$$

2. En passant de là à l'étude des oscillations basées sur la loi effective de variation $r = r_0 v^2$ de la perte de charge dans l'étranglement et en raisonnant exactement de la même façon que dans notre premier travail, on aboutit aux conclusions ci-après.

En supposant en première approximation la loi de variation de v sinusoïdale et de la forme

$$v = v_M \sin \omega t' = \frac{1}{2\pi} \frac{dx}{dt'}, \qquad \text{avec} \quad \omega = \frac{2\pi}{T'},$$

on trouve que, dans l'hypothèse considérée où l'on a $F < F_0$, il s'établit un régime d'oscillations sinusoïdales telles qu'on ait

$$v_M = 1,18 \frac{r_1}{r_0} = \frac{1,18}{r_0} \frac{1 - 2p_0 h_{0\mu}}{h_{0\mu} - 2p_0}$$

et

$$x = -x_M \cos \omega t',$$

avec

$$x_M = \frac{2\pi v_M}{\omega} = T' v_M = \frac{1,18}{r_0} \frac{(1 - 2p_0 h_{0\mu})\sqrt{h_{0\mu}^2 - 1}}{[h_{0\mu} - 2p_0]^2}$$

et

$$h_{0\mu} = \frac{h_0}{1 - \mu}.$$

En faisant $\mu = 0$ ou $h_{0\mu} = h_0$, on retrouve les résultats antérieurs relatifs à la marche à puissance constante.

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 299 et 405.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Études photochimique et chimique sur le pentaphénylcyclopentadiénol et quelques-uns de ses dérivés. Un cas d'addition diénique intramoléculaire.* Note (*) de MM. **Charles Dufraisse**, **Guy Rio** et **Arno Liberles** [1].

Photolyse des éthers *n*-propylique et benzylique du pentaphénylcyclopentadiénol, en pentaphénylcyclopentadiène et aldéhyde, propionique ou benzoïque. Isomérisation alcaline du carbinol en pentaphényl-2.2.3.4.5 cyclopentène-3 one-1. En présence d'alcali et d'alcoylhalogènes relativement peu réactifs, le carbinol fournit, non pas des éthers, mais des dérivés α-alcoylés de la cétone ci-dessus. Le bromure d'allyle ne conduit ni à l'éther attendu, ni à la cétone α-allylée, mais à un isomère probablement tricyclique, formé par addition diénique intramoléculaire.

Le pentaphénylcyclopentadiénol, I*a*, est photooxydable, et le photooxyde, II*a*, est scindé par la chaleur ou l'acide acétique en tétraphénylfuranne, III, et acide benzoïque [(2), (3)]. Par contre, les éthers méthylique, IV*a*, et éthylique, IV*b*, ne subissent pas la photooxydation, mais une photolyse en un hydrocarbure, le pentaphénylcyclopentadiène, V, et un aldéhyde, formique ou acétique [(2), (3)].

Nous avons essayé de généraliser cette dernière réaction à quelques autres dérivés du carbinol I*a*, mais les particularités que nous avons observées nous ont contraints à étudier avec plus de détails la préparation de trois d'entre eux.

1. L'ester acétique, I*b*, déjà décrit (4), s'apparente au carbinol I*a* par son comportement; il n'est pas photolysé, mais photooxydé (solution éthérée 10^{-3} M; irradiation 35 mn, lampe SP 500 Philips, barbottage d'oxygène). On n'a pas pu obtenir le photooxyde II*b* à l'état cristallisé, mais on l'a mis en évidence en traitant la résine résultante par l'acide acétique; on a isolé alors le tétraphénylfuranne, III (40 %), et l'acide benzoïque (43 %).

On retrouve la photolyse, sans photooxydation, avec les éthers *n*-propylique, IV*c*, et benzylique, IV*d* (solutions éthérées 2.10^{-3} M scellées sous vide; irradiation 1 h, lampe SP 500 Philips). On a isolé le pentaphénylcyclopentadiène, V (Rdt 70 et 80 %), et les aldéhydes propionique et benzoïque, sous forme de dinitro-2.4 phénylhydrazones (35 et 90 %).

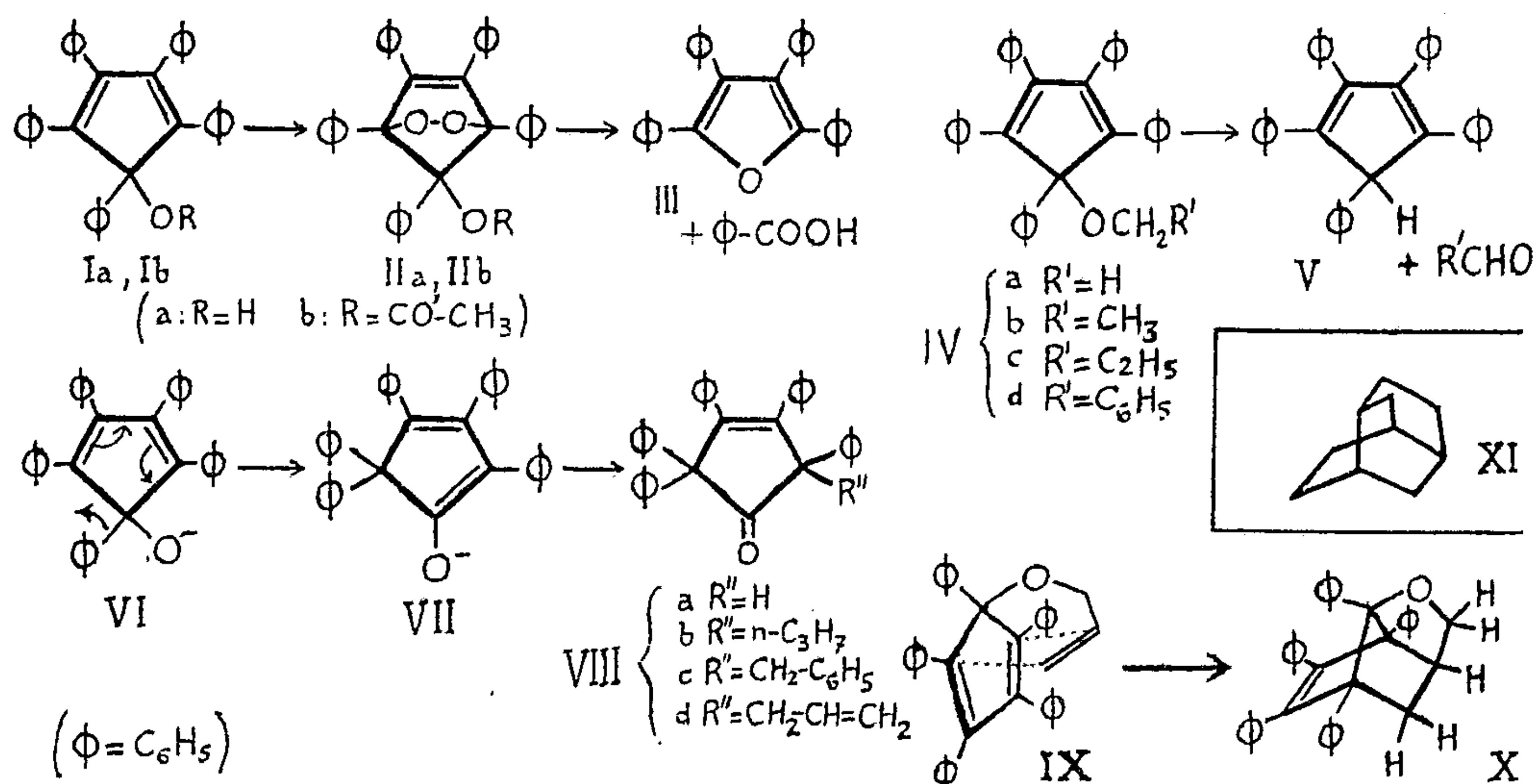
2. L'éther benzylique IV*d* a été obtenu, sans difficulté, par chauffage à 100° du carbinol I*a* et de bromure de benzyle, en présence de potasse en poudre (1 h, 90 %), c'est-à-dire dans des conditions comparables à celles qui ont été utilisées pour les éthers méthylique, IV*a*, et éthylique, IV*b* (3). La formation de l'éther benzylique est évidemment facilitée par la réactivité de l'halogénure utilisé. Toutefois, celle-ci n'est pas suffisante pour permettre d'opérer en présence d'un carbonate alcalin au lieu de potasse : on retrouve le carbinol inchangé après chauffage (3 h 30 mn) à 105° avec $C_6H_5CH_2Br$ et Na_2CO_3 anhydre.

Pour préparer l'éther *n*-propylique, IV*c*, il faut utiliser une technique différente, qui permette d'opérer à température ambiante : formation (rapide et complète) du sel de sodium du carbinol I*a* par action de l'hydrure de sodium, en tétrahydrofuranne, puis réaction de l'iodure de *n*-propyle (Rdt 85 %).

Benzyloxy-1 *pentaphényl*-1.2.3.4.5 *cyclopentadiène*, IV *d*, $C_{42}H_{32}O$, F_{inst} 181-182°. Calculé %, C 91,27; H 5,83; trouvé %, C 91,28; H 6,00.

n-Propoxy-1 *pentaphényl*-1.2.3.4.5 *cyclopentadiène*, IV *c*, $C_{38}H_{32}O$, F_{inst} 147-148°. Calculé %, C 90,44; H 6,39 ; trouvé %, C 90,36; H 6,30.

3. On n'obtient pas les éthers précédents si l'on opère à chaud, soit avec le chlorure de benzyle (au lieu du bromure), soit avec l'iodure de *n*-propyle, en présence de potasse dans l'un et l'autre cas. Les corps obtenus sont des isomères de ces éthers, les cétones α-benzylée, VIII*c*, et α-*n*-propylée, VIII*b*; les spectres ultraviolet et infrarouge sont en accord avec ces structures. Il s'agit de dérivés α-alcoylés d'une cétone, VIII*a*, isomère du carbinol I*a*, et qui se forme par chauffage de celui-ci à une température supé-



rieure à la fusion (178°) [(1), (5)]. En confirmation, il a été vérifié que cette cétone VIII*a* s'alcoylait directement par le bromure de benzyle, ou l'iodure de *n*-propyle, avec la potasse pulvérisée, en fournissant bien les mêmes cétones α-alcoylées, VIII*c* et VIII*b*.

n-Propyl-5 *pentaphényl*-2.2.3.4.5 *cyclopentène*-3 *one*-1, VIII *b*, $C_{38}H_{32}O$, F_{inst} 198-199°.

Premier procédé : Chauffage du carbinol I *a*, de KOH en poudre et de *n*-C_3H_7I à l'ébullition (102°), pendant 15 h, Rdt 35 %. Il est préférable d'opérer à l'abri de l'air, par chauffage (100°, 15 h) en tube scellé sous vide, la potasse en poudre étant introduite initialement dans un petit tube en verre mince, lui-même scellé sous vide, et qui est cassé par agitation du tube à paroi épaisse contenant l'iodure et le carbinol, lorsque celui-ci est scellé sous vide, Rdt 55 %. Il n'y a pas de réaction (on retrouve le carbinol initial) par chauffage, même prolongé (40 h), si la température n'est que de 50° au lieu de 100°.

Deuxième procédé : Chauffage au reflux de la cétone VIII *a*, avec KOH en poudre et *n*-C_3H_7I (Rdt 30 %).

Calculé %, C 90,44; H 6,39; trouvé %, C 90,24; H 6,50. λ_{max} 266 mμ, log ε 4,055 (C_2H_5OH 95 %) [pour VIII *a* : λ_{max} 261 mμ, log ε 4,12 (4)]. ν (C=O) 1740 cm⁻¹ ($CHCl_3$) [pour VIII *a* : ν (C=O) 1740 cm⁻¹ (5)].

Il est curieux que le remplacement de l'iodure de *n*-propyle par le bromure (potasse en poudre, 90°, 16 h, sous vide) fournisse un autre corps (Rdt pondéral 40 %), F_{inst} 181-182° (trouvé %, C 90,79; H 6,17), carbonylé [ν (C=O) 1745 cm⁻¹], que nous n'avons pas encore étudié.

Benzyl-5 *pentaphényl*-2.2.3.4.5 *cyclopentène*-3 *one*-1, VIII *c*, $C_{42}H_{32}O$, F_{inst} 197-198°.

Premier procédé : Chauffage du carbinol I *a*, de $C_6H_5CH_2Cl$ et de KOH en poudre (110°, 1 h), Rdt 65 %.

Deuxième procédé : Chauffage, en tube scellé sous vide, de la cétone VIII *a* avec $C_6H_5CH_2Br$ et KOH en poudre (95°, 2 h 30 mn), Rdt 90 %.

Calculé %, C 91,27; H 5,83; trouvé %, C 91,48; H 6,02. λ_{max} 267 mμ, log ε 4,107, ν (C=O) 1750 cm⁻¹.

4. Pour élucider le mécanisme de ces réactions, nous avons chauffé le carbinol I*a*, en présence de potasse en poudre, dans un solvant non réactif, le benzène. Après un chauffage (24 h) en tube scellé sous vide, à une température (90°) considérablement plus basse que celle (178°) de l'isomérisation thermique simple, la solution benzénique (alcaline) est jaune et l'on isole la cétone VIII*a* à l'état pur et avec un rendement élevé (90 %). Il est même à noter que ce nouveau procédé de préparation est supérieur à l'isomérisation purement thermique de l'ancien procédé [(4), (5)]; en effet, quelle que soit la température de chauffage, celui-ci fournit toujours des mélanges des trois cétones isomères (5), dont VIII*a*, cette dernière étant prépondérante si la température n'est pas trop élevée. La même cétone, VIII*a*, est encore obtenue (Rdt 45 %) si l'on élève la température du tube scellé de 90 à 200°, pendant 15 h, le benzène ayant été remplacé par du xylène pour avoir une pression moindre. Si l'on ne prend pas de précautions sévères contre l'action de l'oxygène de l'air, par exemple si l'on se contente d'opérer par simple reflux de la liqueur benzénique, on n'obtient pas la cétone VIII*a*, mais des produits d'autoxydation. Déjà à froid, d'ailleurs, une solution benzénique de cétone VIII*a*, en présence de KOH pulvérisée, perd rapidement sa coloration jaune par barbottage d'air; l'étude des produits formés est en cours.

Enfin, on s'est assuré que les cétones α-alcoylées, VIII*b* et VIII*c*, ne provenaient pas de l'isomérisation des éthers IV*c* et IV*d*, car l'éther *n*-propylique IV*c* a été retrouvé inchangé après 15 h de chauffage à 100°, avec de l'iodure de *n*-propyle et de la potasse en poudre.

Tous ces faits peuvent être expliqués comme il suit. Quand on opère à chaud, le carbinol forme tout d'abord avec KOH un sel alcalin, VI, mais seulement à la condition que la température soit assez élevée, c'est-à-dire avoisine 100°. La preuve que cette salification n'a pas lieu notablement plus bas que 100° est fournie par le cas de l'iodure de *n*-propyle, lequel corps reste inerte à 50° sur le mélange carbinol-potasse, alors qu'il réagit parfaitement *à froid* sur un carbinolate alcalin préformé (par action de NaH).

Dans l'opération à chaud, l'halogénure d'alcoyle, s'il est assez réactif (iodures de méthyle et d'éthyle, bromure de benzyle), attaque directement l'alcoolate VI, au fur et à mesure de sa formation, pour donner l'éther IV, par réaction de Williamson. Au cas contraire (iodure de *n*-propyle, chlorure de benzyle), celle-ci, devenue trop lente, est supplantée par l'isomérisation de l'alcoolate VI en énolate VII, par migration du phényle, suivie aussitôt d'une alcoylation en α, VIII.

A titre accessoire, il est à souligner que cette dernière réaction est certainement rapide, sans quoi, dans les opérations à l'air, elle aussi serait remplacée et, là, ce serait par l'autoxydation de l'énolate VII, dont on vient de relater la grande sensibilité à l'oxygène : c'est la raison pour laquelle, en définitive, on récolte, au lieu des éthers normalement attendus, IV, leurs isomères cétoniques, VIII.

5. On avait pensé obtenir, par voie indirecte, l'éther *n*-propylique, IV*c*, à partir de l'éther allylique correspondant, en escomptant une réaction facile d'un halogénure allylique, qu'on aurait fait suivre d'une hydrogénation sélective.

Effectivement, le bromure d'allyle réagit rapidement sur le carbinol I*a*, soit, au reflux de l'halogénure, en présence de potasse en poudre, soit, à la température ambiante au sein du tétrahydrofuranne, mais avec sodation préalable au NaH. On obtient un corps, Rdt 90 %, ayant la composition centésimale voulue, $C_{38}H_{30}O$ (calculé %, C 90,80; H 6,02; trouvé %, C 90,75; H 6,11), F_{inst} 219-220°. Une forme instable, obtenue quand les cristaux se déposent à froid, fond instantanément vers 190°, avec resolidification, et ne se distingue pas de la première par ses autres caractères.

Contrairement à l'attente, le composé n'a manifesté aucun des caractères présumés de l'éther allylique, IX. Son spectre ultraviolet présente une bande (λ_{max} 268 mμ, log ε 3,96) qui est celle d'une double liaison isolée, mais portant deux phényles (structure *cis*-stilbénique). Le spectre infrarouge n'a pas de bande correspondant à la double liaison allylique (groupement $CH=CH_2$); il ne manifeste pas non plus, d'ailleurs, d'hydroxyle, ni de carbonyle. D'autre part, le corps est anormalement inerte : il résiste à la lumière, donc à la photolyse que subissent régulièrement les éthers de la série, et il n'est attaqué, ni par $KMnO_4$ en acétone (reflux 48 h), ni par HI en acide acétique (reflux 7 h), ni par le brome en tétrachlorure de carbone (reflux 15 mn).

Puisque le corps n'était visiblement pas l'éther allylique cherché, IX, la première idée a été, par analogie avec les cas du propyle et du benzyle, de supposer que, là encore, la réaction avait dévié vers la cétone substituée, c'est-à-dire la cétone α-allylée, VIII*d*, isomère de l'éther IX. Il n'en est rien. Mise à part la présence d'un groupe *cis*-stilbénique, la formule VIII*d* ne répond nullement aux propriétés énumérées ci-dessus. Naturellement, cette cétone a été préparée à cette occasion pour contrôle : comme prévu, elle s'est montrée fort différente du composé fondant à 220°. On l'obtient

sans difficulté par condensation du bromure d'allyle sur la cétone VIII*a*, avec de la potasse pulvérisée, en tube scellé sous vide (75°, 25 mn, Rdt 90 %); une ébullition prolongée (4 h) avec le bromure d'allyle et KOH ne la transforme pas, ce qui montre qu'elle n'est pas un intermédiaire dans la réaction de formation du corps F 220°.

Allyl-5 *pentaphényl*-2.2.3.4.5 *cyclopentène*-3 *one*-5, VIII *d*, $C_{38}H_{30}O$. Calculé %, C 90,80; H 6,02; trouvé %, C 90,57; H 5,91. F_{inst} 179-180°. λ_{max} 267 mμ, log ε 4,08. ν (C=O) 1740 cm^{-1}.

6. En vue de proposer une structure pour le corps inconnu (F 220°), on doit d'abord considérer la réactivité du bromure d'allyle, qui est voisine de celle du bromure de benzyle. Ce dernier donnant facilement l'éther benzylique, IV*d*, on peut supposer que le bromure d'allyle forme, intermédiairement, l'éther allylique vrai, IX, et que celui-ci s'isomérise ensuite. L'hypothèse la plus simple nous semble être une « addition diénique intramoléculaire » [6], qui serait facilitée par la coexistence dans la même molécule, et en position favorable, du système diénique du cyclopentadiène et de la double liaison allylique. La structure résultante, X, est tricyclique et monoéthylénique (plus précisément *cis*-stilbénique); elle s'accorde avec les données spectrales et, par sa forme ramassée, avec la faible réactivité. Le spectre de RMN [7] est également en bon accord : deux multiplets à $\delta = 2{,}33$ et $2{,}70.10^{-6}$. (CH_2 et CH), deux multiplets à 3,92 et 4,28 (CH_2 lié à O), multiplet vers 6,90 (H aromatiques) [solvant $CDCl_3$, référence interne Si $(CH_3)_4$]. Pour ce qui est des tensions internes, elle s'apparente à celle du « twistane » (formule redressée, XI), hydrocarbure tricyclique récemment décrit [8], à cette différence près qu'elle est édifiée sur un pentagone au lieu d'un hexagone, ce qui ne doit modifier qu'assez peu l'équilibre stéréochimique de l'ensemble : au reste, le modèle moléculaire se construit sans manifester de difficulté insurmontable.

La formule proposée, X, n'a donc rien d'invraisemblable.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) Boursier 1960-1961 des National Institutes of Health (U. S. A.).

(2) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. AUBRY, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1170.

(3) J. AUBRY, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Paris, 1957.

(4) C. F. H. ALLEN et J. A. VAN ALLAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1384.

(5) CH. DUFRAISSE, G. RIO et A. RANJON, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2441.

(6) Après la rédaction de la présente Note, deux autres réactions de Diels-Alder intramoléculaires viennent d'être décrites, l'une par H. H. WASSERMANN et A. R. DOUMAUX, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4611, et l'autre par E. T. MCBEE, J. O. STOFFER et H. P. BRAENDLIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4540.

(7) Les spectres infrarouges sont dus à M. Guy, à Mme Houelle et à M. Hespel, de la Faculté de Pharmacie de Paris; les spectres de RMN (appareil Varian A-60) à M. Gaudemer, de l'Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.

(8) H. W. WHITLOCK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3412.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nomenclature en matière de dichroïsme circulaire optique.* Note de MM. **Léon Velluz**, **Maurice Legrand** et **Marc Grosjean**.

En 1960, nous avons réalisé [1] un appareil autorisant l'étude précise et rapide du dichroïsme circulaire sur les substances optiquement actives. Les recherches effectuées depuis lors à l'aide de ce dispositif [2] ont éveillé l'attention de plusieurs laboratoires [3]. Nous avons nous-mêmes montré qu'une telle étude intéressait pour autant l'analyse des principes naturels [4] et la progression des synthèses stéréosélectives [5].

Pour éviter des confusions, après avoir fourni les résultats de la nouvelle mesure physique dans de nombreux exemples [6], il nous faut rappeler et confirmer les bases de la nomenclature retenue dès l'origine de ces travaux.

1. *Choix de la variable.* — *a.* Le dichroïsme traduit l'importante propriété qu'offrent les structures non superposables à leur image d'absorber différemment les lumières polarisées circulaires gauche et droite. C'est là un phénomène étroitement lié à l'absorption lumineuse et qui s'insère, à ce titre, dans le cadre général de la spectrophotométrie moléculaire. Il apparaît ainsi logique de lui affecter une variable consacrée par l'usage, c'est-à-dire le coefficient d'absorption moléculaire ε. Aux lumières gauche et droite correspondent deux coefficients ε_g et ε_d. Pour une structure présentant un centre ou un plan de symétrie, $\varepsilon_g = \varepsilon_d = \varepsilon$. Il suffit alors de procéder à la mesure en lumière naturelle. Quant à la détermination effectuée sur substances optiquement actives mais avec une lumière polarisée plane ou encore une lumière naturelle, elle aboutit à un coefficient moyen $\varepsilon = (1/2)(\varepsilon_g + \varepsilon_d)$.

Dans la pratique, ε_g et ε_d ont des valeurs très voisines et il est préférable, pour mieux valoriser l'effet, d'utiliser comme variable la différence $\Delta\varepsilon = \varepsilon_g - \varepsilon_d$, que nous avons nommée absorption différentielle dichroïque ou, plus simplement, *absorption dichroïque.* Sans doute, en opérant ainsi, on réduit le contenu d'information donné par l'étude complète de l'absorption. Mais pour rétablir ce contenu à la valeur initiale, il suffit de donner en même temps que $\Delta\varepsilon$ une autre combinaison des coefficients d'absorption, par exemple le coefficient d'absorption isotrope qui vient d'être cité : $\varepsilon = (1/2)(\varepsilon_g + \varepsilon_d)$. En fait, il n'existe pas encore de méthode donnant ε_g et ε_d avec une précision suffisante. De là est venue l'idée, qui a fait l'objet de nos recherches, d'une mesure directe de $\Delta\varepsilon$ avec un équipement approprié [1] et de ε par les procédés classiques en lumière isotrope.

Au même titre que ε, $\Delta\varepsilon$ apparaît en définitive comme une véritable caractéristique moléculaire. Elle se trouve reliée à la densité optique

dichroïque D ($\Delta D = D_g - D_d$) par la relation

$$\Delta\varepsilon = \frac{\Delta D}{cl},$$

où c est la concentration en molécules-grammes par litre et l la longueur en centimètres de la solution traversée.

b. Une autre variable, l'ellipticité moléculaire, déjà très connue dans ce domaine et notée suivant les cas par $[\delta]$, $[\Phi]$, $[\gamma]$ ou $[\theta]$, est de définition à vrai dire plus compliquée que l'absorption. Elle fait appel à un phénomène secondaire; traversés par une lumière polarisée plane, dans leur zone d'absorption, les corps optiquement actifs ne font pas seulement tourner le plan de polarisation : ils elliptisent légèrement la lumière. L'analyse de cette déformation au moyen d'un quart d'onde permet de définir un angle θ, caractéristique de l'elliptisation et relié à $\Delta\varepsilon$ par

$$\operatorname{tg}\theta = \operatorname{th}\left(\frac{\Delta\varepsilon}{4\log e}cl\right).$$

Comme θ est toujours petit :

$$\theta \neq \frac{180}{4\pi\log e}\Delta\varepsilon\, cl \quad \text{(en degrés)}.$$

L'ellipticité moléculaire est reliée à l'angle θ par

$$[\theta] = \frac{\theta}{100\, c' l'},$$

avec l' en décimètres et c' en molécules-grammes par millilitre.

On aboutit finalement à la relation simple

$$\Delta\varepsilon = \frac{\theta}{3\,300}.$$

Expliquons maintenant pourquoi l'utilisation de l'absorption dichroïque $\Delta\varepsilon$ présente, dans l'étude du dichroïsme circulaire, des avantages certains sur celle de l'ellipticité.

Tout d'abord, la définition de $\Delta\varepsilon$ est *directement* issue de la définition fondamentale du dichroïsme telle que nous l'avons rappelée plus haut. Or, il est essentiel, semble-t-il, que la variable ici choisie donne au chimiste une image immédiate de la relation entre le dichroïsme circulaire et la structure moléculaire. $\Delta\varepsilon$ remplit cette condition. Son utilisation s'accorde avec la notion, aujourd'hui si familière, de chromophores. Le dichroïsme circulaire traite précisément des influences exercées sur un groupe chromophorique par son entourage asymétrique.

A l'inverse, l'utilisation d'une ellipticité, mesurée par un angle, semble peu recommandable car elle conduit à assimiler le dichroïsme circulaire à la rotation optique. S'il est vrai que ces deux phénomènes sont deux aspects solidaires de l'interaction d'un rayonnement électromagnétique

avec la matière, ils ne sont pas pour autant identiques. Le dichroïsme circulaire met l'accent sur le côté *énergétique* de l'interaction, tandis que la dispersion rotatoire s'intéresse au mouvement des électrons. Il n'y a dès lors pas de raison d'utiliser pour l'un et l'autre des unités en apparence semblables.

c. Dans les études sur l'activité optique, la comparaison entre le dichroïsme circulaire et l'absorption isotrope est fructueuse; en particulier, le rapport d'anisotropie de Kuhn ([7]) $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ renseigne sur la pureté des transitions et aussi sur leur nature.

Il n'en est pas de même pour la comparaison entre dichroïsme circulaire et dispersion rotatoire, qui n'apprend rien de plus sur la structure. C'est ainsi que, pour les chromophores situés entre 2 200 et 6 000 Å, le dichroïsme circulaire fournit des renseignements plus précis et plus faciles à interpréter que la dispersion rotatoire. Pour les chromophores situés plus loin dans l'ultraviolet, la dispersion rotatoire pourrait, par ses fonds continus, offrir des renseignements complémentaires. Mais on sait aussi que de tels fonds se caractérisent facilement, dans le cas général, par une loi de Drude à un seul coefficient. En bref, plutôt que de vouloir représenter sur une même courbe le dichroïsme circulaire et la dispersion rotatoire — opération que faciliterait l'emploi de $[\theta]$ et de $[M]$ qui sont homogènes en dimension et d'amplitude équivalente —, et de compliquer ainsi l'aspect expérimental, il apparaît préférable, d'une part, de donner la courbe $\Delta\varepsilon$, d'autre part, de caractériser le fond continu par les coefficients de l'équation de Drude.

2. *Description des courbes.* — Le dichroïsme circulaire étant étroitement apparenté à l'absorption, il est normal d'adopter le même langage dans les deux domaines et de parler de maximum, de minimum ou d'inflexion. Il se pose cependant, pour le dichroïsme, le problème du signe positif ou négatif de $\Delta\varepsilon$.

Selon notre proposition, on pourra appeler maximums les valeurs absolues $|\Delta\varepsilon|$ les plus grandes et minimums les $|\Delta\varepsilon|$ les plus petites, précisant ensuite le signe du dichroïsme. Il apparaît illogique, dans le cas d'un dichroïsme négatif, d'appeler minimum la plus grande amplitude négative puisque celle-ci correspond bien à l'action maximale de l'asymétrie sur le chromophore.

A l'égard d'une courbe présentant une structure fine développée, la signification des minimums peut être discutée. Prenons pour exemple le cas simplifié de trois valeurs extrêmes, dont deux sont des maximums de signe positif entourant la troisième. D'après nos conventions, si cette dernière est positive elle est nommée minimum et si elle est négative elle devient un maximum de signe négatif. Il semble y avoir ambiguïté, mais elle n'est qu'apparente.

En effet, une courbe à structure fine, comme celle envisagée, est en principe décomposable en composantes élémentaires correspondant chacune à

une transition donnée du chromophore. Or, une transition élémentaire offre l'aspect d'une courbe de Gauss qui se trouve tout entière positive ou négative. Par conséquent, dans le cas considéré, la présence d'un maximum négatif révèle l'existence d'une transition de ce signe, l'ensemble en comportant au moins trois dont deux positives. A l'opposé, l'absence de maximum négatif ne signifie pas obligatoirement que l'ensemble ne possède que deux transitions positives; seul, un inventaire détaillé des composantes permettrait de l'affirmer. Dès 1932, Kuhn (8) a donné l'exemple d'une telle analyse pour le chromophore nitrite.

3. *Expression condensée pour les publications.* — Dans tout Mémoire consacré au dichroïsme circulaire, la manière la plus expressive pour faire apparaître des analogies ou des oppositions reste sans contredit le tracé de la courbe. Néanmoins, pour des raisons matérielles, ce procédé n'est pas applicable à tous les produits mis en œuvre. C'est particulièrement le cas lorsque, le dichroïsme circulaire n'étant pas le sujet principal du travail, la mesure physique vient seulement à l'appui d'une structure spatiale déjà supposée.

Profitant une fois de plus de l'analogie avec l'absorption, il suffit alors d'adopter les usages de la spectroscopie moléculaire en ajoutant le signe devant les valeurs de $\Delta\varepsilon$ et en précisant la nature du solvant (2).

Ainsi, dans la présente Note, nous croyons pouvoir confirmer l'emploi, déjà retenu, du coefficient d'absorption $\Delta\varepsilon = \varepsilon_g - \varepsilon_d$ comme nomenclature en matière de dichroïsme circulaire optique.

(1) M. Grosjean et M. Legrand, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2150.
(2) L. Velluz et M. Legrand, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 603.
(3) J. Bascoul, *Thèse*, Montpellier, 1962; C. Djerassi et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4552; M. Fetizon et coll., Communication à la Société chimique de France (14 décembre 1962); G. Ourisson, Conférence au Collège de France (26 janvier 1963).
(4) L. Velluz, M. Legrand et R. Viennet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 15; H. Brockmann et M. Legrand, *Naturwiss.*, 49, 1962, p. 374.
(5) L. Velluz, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 969; M. Legrand et J. Mathieu, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1679.
(6) M. Legrand et coll., *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2378; 254, 1962, p. 322; 255, 1962, p. 2985; 256, 1963, p. 960; A. Lacam et R. Viennet, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1974.
(7) W. Kuhn, *Trans. Faraday Soc.*, 26, 1930, p. 293.
(8) W. Kuhn et H. L. Lehmann, *Z. physik. Chem.*, B, 18, 1932, p. 32.

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Romainville, Seine.*)

MÉTHODOLOGIE. — *Voies heuristiques normales.*
Note de M. **Georges Bouligand.**

a. Expérience en des champs mathématisables; apports directs de la base $\mathcal{B}$ (1); apports des règles; modes et niveaux intuitifs. *b.* Maintien de l'acquis après revision des principes en faveur des méthodes. Heuristique adaptative. Situations paradoxales.

Dans l'esprit de ma dernière Note N (2) on veut éviter de franchir la coupure $\mathcal{V}/\mathcal{U}$ entre le viable et l'utopique, en n'usant que de *voies normales*.

1 *a*. Le soin que toute science de la nature, y compris la physique, met à conduire toute enquête liminaire, va réduire l'examen du recours expérimental au champ mathématique. Aux origines, faute de documents, on admettra la prise d'attitude comparative d'auteurs nombreux pour juger d'un tel recours. D'ailleurs, un esprit curieux du passé réagit contre l'oubli total en *imaginant*, dans les normes valables depuis l'Antiquité : il active ainsi les *associations d'idées*, et des *rencontres* : *nombres figurés* suggérant diverses identités. Les suivantes, témoignant en faveur de la « cohésion pythagoricienne »

$$n^2 = (n-1)^2 + 2n - 1, \qquad (\rho^2+1)^2 = (\rho^2-1)^2 + 4\rho^2$$

(où ρ est un *rapport d'entiers*) induisent vers les *triangles rectangles* à côtés entiers. Cette extrapolation historique alimente un courant plausible de redécouverte. Remontant à Thalès, on peut imputer son acquis géométrique précoce à un art plus ou moins affirmé de ranger des propriétés en chaînes $p_1, \ldots, p_n$ (ou Ch) avec cette autre propriété P (vraie tout au long de Ch) : p_i *implique* p_{i+1}. Ce retour de situation typique encourage à *déduire*. D'où, à l'étape Aristote, l'accès ouvert à des méthodes logiques. D'où, par surcroît, le rôle, difficile à refuser, de l'expérience comme premier appui heuristique. Depuis Fermat et Euler, la théorie des nombres, plus lente que la géométrie, a livré par le thème de Goldbach (entiers pairs sommant deux entiers premiers) un cas explicite où l'expérience, loin de pouvoir s'éviter, n'a cessé de venir pallier à l'absence de méthode exhaustive.

2 *a*. En revanche, de la base $\mathcal{B}$, on tire, outre le dualisme *problèmes-synthèse* l'idée de requérir *groupements de problèmes* et *champs opératoires*. Ces derniers font émerger la *constructivité*, objet d'un premier recours aux règles heuristiques RH, tandis que les *groupements* préparent la synthèse. Avec cet « appui plutôt moral », faut-il encore beaucoup demander à l'expérience : après avoir observé pour en venir à s'interroger en comparant, on stationne au point d'où l'on voudrait tenter d'organiser, comme dans « le cas Goldbach ». D'où, recours amplifié aux RH. A la *constructivité*,

besoin constant chez les Grecs, s'est ajoutée la *causalité*, consciente chez Leibniz, accompagnée de la *stabilité* intervenant chez P. Duhem pour étudier la structure de la *théorie physique* [3]. Mais cette continuité généralisée n'a fécondé qu'après une montée de l'Analyse, préparée à l'étape Cauchy, affirmée en des mémoires typiques de l'*étape ensembliste* [4], dont j'ai tiré profit dans quelques thèmes de géométrie différentielle d'un R^n, étudiés avec appui d'*ensembles limites.*

3 *a*. Or, en théorie des nombres, faute de pouvoir recourir à la règle de stabilité, on n'a plus qu'un outillage appauvri. Comme dans le thème de Goldbach, le *statu quo* peut maintes fois se répéter. Une conclusion générale (Cg) en découle, banale mais utile. Au lieu d'en rester à demander si pour les nombres pairs, les entiers premiers forment ou non une *base additive* (par couples), il importe de retenir que le groupement venant traduire cette demande n'est « un donné » qu'après avoir au préalable exigé la suite des nombres premiers, qu'elle soit *livrée construite*, ce qui requiert, d'après une remarque classique de H. Lebesgue, le recours au *crible d'Eratosthène* (rayer de la liste des nombres naturels toutes les listes déduites de la précédente, multipliée chaque fois par le premier terme restant, lequel dès lors, est premier). D'où, spontanément, la conclusion (Cg) :

L'exigence de *données construites* atteint *chaque problème*, isolé ou en groupement, dès qu'on veut en obtenir des *solutions construites.*

La géométrie devra donc, en un R^3, retenir des classes de *lignes*, de *surfaces* qui soient *constructibles*, en veillant à ne recourir qu'aux tracés de type *stable.* Pour y parvenir, j'ai proposé des *conditions de convexité* [6] : la garantie de stabilité qui s'annonçait plausible a été justifiée depuis par M. G. Choquet dans un travail à l'impression.

4 *a*. On voit donc s'opposer deux sortes de thèmes : Th_a (type arithmétique) et Th_i (type infinitésimal). Dans un (Th_i) adéquat, la Note N (n°s 3, 4; à la suite, barrer le chiffre 5) a fait apparaître un *groupement* Γ *de problèmes*, actuellement et peut-être pour longtemps dans la zone $\mathfrak{U}$. Il répond à cette intention : ayant quitté dans la zone linéaire Λ ($\subset \mathfrak{V}$) un groupement G de problèmes solubles, on marque dans $\mathfrak{U}$ la « première station » après la coupure $\mathfrak{V}/\mathfrak{U}$ en gardant $n - 1$ données sur les n requises au départ pour fixer un élément de G (où toutes étaient linéaires) et en *dépouillant* « l'ultime » de sa *linéarité*, en vue d'obtenir la donnée frontière dans Γ. Moyennant quoi, on abandonne $\mathfrak{V}$ pour aboutir, en zone $\mathfrak{U}$, à la « première gare interdite ».

Retrouver même situation pour un Th_a exigerait de l'avoir au préalable subordonné à un Th_i l'englobant. Ce que fit B. Riemann en usant de la série eulérienne $\zeta(s)$ pour tenter d'obtenir la loi limite des nombres premiers dans la suite des entiers : étude amorcée par Euler en tablant sur le lien structural de ζ avec le crible d'Eratosthène, et par lui, avec un cortège de relations de divisibilité interdépendantes. Pour éviter

l'intrusion du continu en suivant Erdös, Selberg, Van der Corput et s'en tenant à des relations d'ordre entre fonctions arithmétiques, on renonce au « relais » (sens Hadamard) de la ζ-synthèse précédente : et la théorie est à réorganiser, aux mêmes fins, d'une autre manière, tâche que déjà, Tchebychef avait largement amorcée.

5 *a*. Comparer l'effort à déployer vers un même but par deux voies différentes tient du psychologique. J'en profite pour reconsidérer l'*intuition*. Elle advient en l'étude d'un thème Th, en adjoignant à Th un *élément* porteur d'un nouvel éclairage : *élément de réalité*, tantôt de type visuel, tantôt de tel autre type, atteint de proche en proche et comportant des abstractions graduellement dominées par un acquis les rendant familières. Il n'est pas étonnant de proposer ici un terme qui voisine avec l'*horizon de réalité*, adopté par F. Gonseth en matière d'évolution des théories. Des exemples types vont montrer que notre choix induit vers deux nouveaux concepts d'utilité pratique : *modes intuitifs*, *niveaux intuitifs*. Cela, en rapprochant des cas simples : C_1. *Thèmes géométriques filmables*; C_2. *microphénomènes*; C_3. *gain dimensionnel* au passage d'un ensemble e inclus dans R^n à un E, inclus dans R^{n+p} où figure tout point de E projeté sur R^n en une position empruntée au premier ensemble. Au cas C_3 on rallie l'extension géométrico-cinématique livrant la règle heuristique restreinte commune aux *problèmes non linéaires* ([5]) d'où l'intérêt, à partir de chaque type résoluble, qui s'impose de rechercher pleine généralité pour le principe résolvant propre au groupement initial, en usant de chaînes comme celle transférant le problème de Plateau d'un R^n euclidien à un $\mathcal{R}^n$ riemannien, puis à un $\mathcal{V}^n$ variationnel de métrique régulière (indicatrice partout convexe). Noter que C_1 et C_2 ont des attaches visuelles, immédiates tangibles en C_2 quand on couvre d'une feuille plane une région d'un sphéroïde convexe, représentée sur la terre par la zone qui demeure après ablation des calottes polaires : chose qui s'obtient, mise à part la voie proposée en N (n° 3), par un modèle sillonné de *fronces* F nombreuses et fines, images des méridiens, arrêtées sur deux *coulisses* couvrant deux contours s, s' sections planes du sphéroïde et supplantant les cercles polaires : ce principe s'offre à l'approche *ad libitum* d'une *loi de probabilité* assignée aux F, prenant rôle de *lignes intégrales* d'une $A\,du + B\,dv = 0$ dans l'esprit suggéré à proximité en N (n° 2), loi répondant à un resserrement variable des F. Revenons à C_3 : la situation comporte d'emblée des recours abstraits, avec lesquels on est pourtant assez familier pour les reconnaître « concrétisables »; comme tels, ils procurent un appui intuitif. En définitive, par C_1, C_2, C_3 et autres cas disponibles, est éveillée l'idée de *modes intuitifs* divers, complétée au cours d'une étude (celles menant des séries *convergentes* aux séries *sommables* du problème de Plateau R^n à ses variantes $\mathcal{R}^n$, $\mathcal{V}^n$, ...) par l'idée attenante d'une élévation de niveau par intervention de nouveaux concepts, laquelle élévation actualise des *niveaux intuitifs* dans le thème en instance.

1 *b*. Pour éviter la zone $\mathcal{U}$, on peut concevoir un *type* restreint d'heuristique, visant à *maintenir l'acquis* de synthèses antérieures, à tout choix nouveau d'une base « concepts-axiomes », élevant avec le pouvoir englobant des concepts, le degré d'abstraction, donc aussi le niveau intuitif. De telles particularités se renouvellent d'ailleurs en d'autres cas où l'on veut maintenir des *types formels*, par exemple au sujet du « principe de permanence » lors des extensions du nombre ou même de celles du champ géométrique par usage d'*éléments imaginaires* EI, à l'exemple de Poncelet, Charles, etc. (ici, plus d'appui visuel, d'où niveau majoré).-Pour la conservation de l'acquis, nombreux exemples, engageant parfois toute la durée de l'ère mathématique; notamment pour les *problèmes de construction* et *lieux géométriques*, thème Th, traité par voie synthétique (Euclide); puis algébrique (Descartes), tantôt dans le seul champ réel, tantôt avec recours variés : correspondances de Charles pouvant comporter des EI, types divers interdépendants de calcul géométrique dont l'actuel et très intuitif calcul vectoriel, d'ailleurs libérés du principe de permanence et souvent obtenus en composant des transformations (cas des quaternions, des matrices). Ces éléments ont préparé l'*Algèbre moderne*, laquelle voulant généraliser, l'a fait en maintenant *en partie* l'acquis expérimental de l'Algèbre au milieu du XIXe siècle, tout en ouvrant le champ d'expériences.

2 *b*. En heuristique, le recours à un *type restreint* est dès maintenant validé, par le fait de *thèmes permanents* auxquels ont été appliquées diverses méthodes, en faisant émerger ainsi « les *problèmes naturels* » d'une théorie Θ. Issue d'un thème Th, cette Θ peut s'amplifier : le Th du n° 1 *b* s'est étendu vers les *enveloppes*, les *équations* $f(x, y, z, p, q) = 0$ et autres questions ayant pris un nouvel essor dans les perspectives ensemblistes ([6]) après les compléments de H. Lebesgue en sa thèse (1902), aux problèmes concernant les surfaces S isométriques à une S_0 donnée. Les progrès en ce genre ont été réalisés, d'une part au moyen d'ensembles limites, pour étendre différentes propriétés locales, d'autre part au moyen d'espaces métriques, astreints à la symétrie des distances et à l'inégalité du triangle : courants qui tendent à se rejoindre, un des thèmes naturels étant la plus courte distance d'un point à un ensemble. Un caractère de ces thèmes est le *rang faible* de leur *niveau intuitif*. Quant aux méthodes afférentes, le maintien d'un acquis antérieur leur confère une tendance *adaptative* (épithète retenue dans le sommaire).

3 *b*. Les imprévus de l'expérience et des associations d'idées ont parfois créé des *situations paradoxales* : réussite, en Mécanique céleste, de *séries* reconnues, après coup, *divergentes*; difficultés introduites, en Théorie des ensembles, en négligeant la constructivité par recours à l'*axiome de choix*. En ces deux cas, on a rétabli l'ordre mathématique normal en usant, de part et d'autre, d'une base axiomatique appropriée. Il importe de s'en inspirer pour clarifier les tentatives théoriques incomplètement

fondées : il y a là un type majeur de l'effort heuristique dans lequel les prémisses tiennent rôle d'objectif inconnu.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 37.
(2) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3336.
(3) *La théorie physique, son objet et sa structure*, 2e partie, chap. III, 1906.
(4) CAVAILLES, *Act. Sc.*, Hermann, Paris 1938, nos 606, p. 97; 607, p. 142; 608, p. 142; 609, p. 125; 610, p. 184; BOURBAKI, *Histoire des mathématiques*, Hermann, Paris, 1960, p. 261.
(5) Noter à ce propos que chaque *principe de méthode* fournit une règle heuristique restreinte.
(6) *Analyse géométrique et problèmes aux dérivées partielles* (*Rev. Scient.*, 1948, p. 223-233).

(46, *rue Saint-André-des-Arts, Paris*, 6e.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Catégories avec multiplication.*

Note (*) de M. **Jean Bénabou**, présentée par M. René Garnier.

Définition de multiplications « associatives » à « unité » sur des catégories. Étude de morphismes de ces multiplications.

1. Définition 1. — Une *catégorie avec multiplication* (abrégée en c. m.) est donnée par :

(1) Une catégorie $\mathcal{A}$, d'objets notés A_i, de morphismes a_j.

(2) Un foncteur $\otimes$:

$$\mathcal{A} \times \mathcal{A} \to \mathcal{A}, \qquad (A_1, A_2) \rightsquigarrow A_1 \otimes A_2; \qquad (a_1, a_2) \rightsquigarrow a_1 \otimes a_2.$$

(3) Un objet Λ de $\mathcal{A}$ dit unité pour $\otimes$.

(4) Un isomorphisme fonctoriel θ « rendant commutatif » le diagramme

$$(\mathrm{I}) \qquad \begin{array}{ccc} \mathcal{A} \times \mathcal{A} \times \mathcal{A} & \xrightarrow{\otimes \times 1_{\mathcal{A}}} & \mathcal{A} \times \mathcal{A} \\ \downarrow{\scriptstyle 1_{\mathcal{A}} \times \otimes} & & \downarrow{\scriptstyle \otimes} \\ \mathcal{A} \times \mathcal{A} & \xrightarrow{\otimes} & \mathcal{A} \end{array} \qquad (1_{\mathcal{A}},\ \text{foncteur identique de } \mathcal{A}),$$

c'est-à-dire, pour tout triple $(A_1, A_2, A_3) \in \mathcal{A} \times \mathcal{A} \times \mathcal{A}$ on a un isomorphisme $\theta(A_1, A_2, A_3) : (A_1 \otimes A_2) \otimes A_3 \xrightarrow{\approx} A_1 \otimes (A_2 \otimes A_3)$ dépendant « naturellement » de (A_1, A_2, A_3).

(5) Deux isomorphismes fonctoriels γ et δ « rendant commutatifs » les diagrammes

$$(\mathrm{II}_\gamma) \quad \begin{array}{ccc} \mathcal{A} & \xrightarrow{(\Lambda, 1_{\mathcal{A}})} & \mathcal{A} \times \mathcal{A} \\ & {\scriptstyle 1_{\mathcal{A}}} \searrow \quad \swarrow {\scriptstyle \otimes} & \\ & \mathcal{A} & \end{array} \qquad\qquad (\mathrm{II}_\delta) \quad \begin{array}{ccc} \mathcal{A} & \xrightarrow{(1_{\mathcal{A}}, \Lambda)} & \mathcal{A} \times \mathcal{A} \\ & {\scriptstyle 1_{\mathcal{A}}} \searrow \quad \swarrow {\scriptstyle \otimes} & \\ & \mathcal{A} & \end{array}$$

c'est-à-dire, pour tout $A \in \mathcal{A}$ on a deux isomorphismes dépendant naturellement de A : $\gamma(A) : \Lambda \otimes \xrightarrow{\approx} A$, $\delta(A) : A \otimes \Lambda \xrightarrow{\approx} A$.

Avant d'énoncer l'axiome de compatibilité que ces données doivent vérifier, posons quelques définitions :

Définition 2. — Une sous-catégorie $\mathcal{A}'$ de $\mathcal{A}$ est $\otimes$-*stable* si elle vérifie :

(1) $\Lambda \in \mathcal{A}'$, et A_1 et $A_2 \in \mathcal{A}' \Rightarrow A_1 \otimes A_2 \in \mathcal{A}'$.

(2) $A \in \mathcal{A}'$ entraîne γ_A, γ_A^{-1}, δ_A, $\delta_A^{-1} \in \mathcal{A}'$.

(3) $A_1, A_2, A_3 \in \mathcal{A}'$ entraîne $\theta(A_1, A_2, A_3)$ et $\theta^{-1}(A_1, A_2, A_3) \in \mathcal{A}'$.

Tout sous-ensemble $\mathcal{B}$ de $\mathcal{A}$ est contenu dans une sous-catégorie stable $\overline{\mathcal{B}}$, telle que, si $\mathcal{A}'$ est stable et $\mathcal{A}' \supset \mathcal{B}$, alors $\mathcal{A}' \supset \overline{\mathcal{B}}$. $\overline{\mathcal{B}}$ est dite sous-catégorie stable *engendrée par* $\mathcal{B}$.

Soit $\overline{\mathcal{A}}_0$ la sous-catégorie stable engendrée par l'ensemble $\mathcal{A}_0$ des objets de $\mathcal{A}$. C'est un groupoïde, dont les morphismes sont dits canoniques.

L'axiome de compatibilité s'énonce alors :

AXIOME 1. — *Deux morphismes canoniques de même source et de même but sont identiques.*

Remarque 1. — Bien que cela soit souvent négligé, la vérification de l'axiome 1 est en général immédiate car dans la plupart des cas les « isomorphismes canoniques » sont ceux qui relient deux solutions d'un même « problème universel » et sont donc uniques.

Remarque 2. — On peut donner une forme plus faible de l'axiome 1 en utilisant la théorie des monoïdes libres non associatifs.

Remarque 3. — Si la loi de composition $\otimes : \mathcal{A} \times \mathcal{A} \to \mathcal{A}$, fait de $\mathcal{A}$ un monoïde associatif à unité à droite et à gauche Λ, en prenant pour isomorphismes canoniques les isomorphismes identiques, l'axiome 1 est évidemment vérifié. On dit alors que la c. m. est strictement associative.

2. CONSTRUCTIONS DE CATÉGORIES AVEC MULTIPLICATION :

PROPOSITION 1. — *Si $\mathcal{A}$ est une catégorie avec produits finis (resp. sommes finies) le foncteur-produit $\Pi : \mathcal{A} \times \mathcal{A} \to \mathcal{A}$ (resp. somme $\Pi : \mathcal{A} \times \mathcal{A} \to \mathcal{A}$) avec les isomorphismes canoniques usuels font de $\mathcal{A}$ une c. m.*

PROPOSITION 2. — *Si $\mathcal{A}$ est une c. m., sa duale $\mathcal{A}^0$ est canoniquement munie d'une multiplication, dite duale de celle de $\mathcal{A}$.*

Soit $\mathcal{A}$ une c. m. et $\mathcal{K}$ une catégorie quelconque. Soit $\mathcal{F} =$ Fonct $(\mathcal{K}, \mathcal{A})$ la catégorie ayant pour objets les foncteurs de $\mathcal{K}$ vers $\mathcal{A}$ et pour morphismes les transformations naturelles.

PROPOSITION 3. — *$\mathcal{F}$ est une catégorie avec multiplication quand on définit* $F_1 \otimes F_2$ par

$$(F_1 \otimes F_2)(k) = F_1(k) \otimes F_2(k); \qquad F_1, F_2 \in \mathcal{F}; \qquad k \in \mathcal{K},$$

les isomorphismes canoniques de $\mathcal{F}$ étant déduits de manière évidente de ceux de $\mathcal{A}$.

Soit $\mathcal{K}$ une catégorie quelconque, $\mathcal{F} =$ Fonct $(\mathcal{K}, \mathcal{K})$. Si F_1 et F_2 sont deux foncteurs : $\mathcal{K} \to \mathcal{K}$ on définit $F_1 \otimes F_2$ comme le composé $F_1 \circ F_2$, Si $f_1 : F_1 \to F'_1$ et $f_2 : F_2 \to F'_2$ sont deux morphismes fonctoriels, $f_1 \otimes f_2 : F_1 \otimes F_2 \to F'_1 \otimes F'_2$ est défini de la manière bien connue [3].

PROPOSITION 4. — *La composition des foncteurs fait de* Fonct $(\mathcal{K}, \mathcal{K})$ *une c. m. strictement associative dite* c. m. des endomorphismes de $\mathcal{K}$.

Un grand nombre de c. m. « classiques » sont obtenues à partir de quelques-unes d'entre elles par ces constructions.

3. MORPHISMES DE CATÉGORIES AVEC MULTIPLICATION :

DÉFINITION 3. — Soient $\mathcal{M} = (\mathcal{A}, \otimes, \Lambda, \theta, \gamma, \delta)$ et $\overline{\mathcal{M}} = (\overline{\mathcal{A}}, \overline{\otimes}, \overline{\Lambda}, \overline{\theta}, \overline{\gamma}, \overline{\delta})$ deux c m., un *morphisme* $\Phi = (F, \varphi, \lambda)$ de $\mathcal{M}$ vers $\overline{\mathcal{M}}$ est défini par :

(1) Un foncteur $F : \mathcal{A} \to \overline{\mathcal{A}}$.

(2) Une transformation naturelle $\varphi : \overline{\otimes} \circ (F \times F) \to F \circ \otimes$.

(3) Un morphisme de $\overline{\mathcal{A}}$, $\lambda : \overline{\Lambda} \to F(\Lambda)$,

vérifiant les conditions de compatibilité suivantes :

(i) Pour tout triple $(A_1, A_2, A_3) \in \mathcal{A} \times \mathcal{A} \times \mathcal{A}$ le diagramme (III) est commutatif :

$$(\mathrm{III}) \qquad \begin{array}{ccc} \big(F(A_1)\,\overline{\otimes}\,F(A_2)\big)\,\overline{\otimes}\,F(A_3) & \xrightarrow{\theta(F(A_1)F(A_2)F(A_3))} & F(A_1)\,\overline{\otimes}\,\big(F(A_2)\,\overline{\otimes}\,F(A_3)\big) \\ \big\downarrow {\scriptstyle \varphi(A_1,A_2)\,\overline{\otimes}\,F(A_3)} & & \big\downarrow {\scriptstyle F(A_1)\,\overline{\otimes}\,\varphi(A_2,A_3)} \\ F(A_1\otimes A_2)\,\overline{\otimes}\,F(A_3) & & F(A_1)\,\overline{\otimes}\,\big(F(A_2\otimes A_3)\big) \\ \big\downarrow {\scriptstyle \varphi(A_1\otimes A_2,A_3)} & & \big\downarrow {\scriptstyle \varphi(A_1,A_2\otimes A_3)} \\ F\big((A_1\otimes A_2)\otimes A_3\big) & \xrightarrow[F(\theta(A_1A_2A_3))]{} & F\big(A_1\otimes(A_2\otimes A_3)\big) \end{array}$$

(ii) Pour tout objet $A \in \mathcal{A}$ les diagrammes (IV) et (IV′) sont commutatifs :

$$(\mathrm{IV}) \quad \begin{array}{ccc} F(A) & \xrightarrow{F(\gamma(A))} & F(\Lambda\otimes A) \\ \big\downarrow {\scriptstyle \overline{\gamma}(F(A))} & & \big\uparrow {\scriptstyle \varphi(\Lambda,A)} \\ \overline{\Lambda}\,\overline{\otimes}\,F(A) & \xrightarrow[\lambda\,\overline{\otimes}\,F(A)]{} & F(\Lambda)\,\overline{\otimes}\,F(A) \end{array} \qquad (\mathrm{IV}') \quad \begin{array}{ccc} F(A) & \xrightarrow{F(\delta(A))} & F(A\otimes\Lambda) \\ \big\downarrow {\scriptstyle \overline{\delta}(F(A))} & & \big\downarrow {\scriptstyle \varphi(A,\Lambda)} \\ F(A)\,\overline{\otimes}\,\overline{\Lambda} & \xrightarrow[F(A)\,\overline{\otimes}\,\lambda]{} & F(A)\,\overline{\otimes}\,F(\Lambda) \end{array}$$

On peut écrire plus « fonctoriellement » ces conditions sous forme de trois égalités de transformations naturelles grâce aux règles de calcul fonctoriel [(1), p. 269] que nous utiliserons dans la suite.

DÉFINITION 4. — Un *comorphisme* $\Phi^* = (F^*, \varphi^*, \lambda^*)$ de $\mathcal{M}$ vers $\overline{\mathcal{M}}$ se définit dualement par :

(1) Un foncteur $F^* : \mathcal{A} \to \overline{\mathcal{A}}$.

(2) Une transformation naturelle $\varphi^* : F^* \circ \otimes \to \overline{\otimes} \circ (F^* \times F^*)$.

(3) Un morphisme de $\overline{\mathcal{A}}$, $\lambda^* : F(\Lambda) \to \overline{\Lambda}$

vérifiant les conditions duales de (i) et (ii).

La donnée d'un comorphisme de $\mathcal{M}$ vers $\overline{\mathcal{M}}$ équivaut à celle d'un morphisme de $\mathcal{M}^0$ vers $\overline{\mathcal{M}}^0$, duales de $\mathcal{M}$ et $\overline{\mathcal{M}}$ (*cf.* prop. 2).

DÉFINITION 5. — Un *homomorphisme*, ou *représentation*, de $\mathcal{M}$ vers $\overline{\mathcal{M}}$ est un triple $\Phi = (F, \varphi, \lambda)$ tel que :

(1) (F, φ, λ) est un morphisme de $\mathcal{M}$ vers $\overline{\mathcal{M}}$.

(2) φ et λ sont inversibles.

Il en résulte que $(F, \varphi^{-1}, \lambda^{-1})$ est un comorphisme.

Remarque. — Si $F : \mathcal{A} \to \overline{\mathcal{A}}$ commute aux $\otimes$, c'est-à-dire : $F(\Lambda) = \overline{\Lambda}$ et $F \circ \otimes = \overline{\otimes} \circ (F \times F)$, on lui associe canoniquement l'homomorphisme $(F, \mathrm{id}(F \circ \otimes), 1_{\overline{\Lambda}})$. F est dit *homomorphisme strict.*

Soient $\Phi = (F, \varphi, \lambda) : \mathcal{M} \to \overline{\mathcal{M}}$ et $\overline{\Phi} = (\overline{F}, \overline{\varphi}, \overline{\lambda}) : \mathcal{M} \to \overline{\mathcal{M}}$ deux morphismes, on définit leur *composé* $\overline{\Phi} \circ \Phi = (G, \psi, \mu)$ où $G = \overline{F} \circ F$,

$$\psi = (\overline{F} \star \varphi) \circ \big(\overline{\varphi} \star (F \times F)\big),$$

c'est-à-dire que ψ est le composé :

$$\overline{\overline{\otimes}} \circ (G \times G) = \overline{\overline{\otimes}} \circ (\overline{F} \times \overline{F}) \circ (F \times F) \xrightarrow{\overline{\varphi} \star (F \times F)} \overline{F} \circ \overline{\otimes} \circ (F \times F) \xrightarrow{\overline{F} \star \varphi} \overline{F} \circ F \circ \otimes = G \circ \otimes$$

et $\mu = \overline{F}(\lambda) \circ \overline{\lambda}$ est le composé :

$$\overline{\overline{\Lambda}} \xrightarrow{\overline{\lambda}} \overline{F}(\overline{\Lambda}) \xrightarrow{\overline{F}(\lambda)} (\overline{F} \circ F)(\Lambda) = G(\Lambda).$$

PROPOSITION 5. — *$\overline{\Phi} \circ \Phi$ est un morphisme de $\mathcal{M}$ vers $\overline{\mathcal{M}}$.*

PROPOSITION 6. — *Les morphismes de c. m. forment une catégorie pour cette composition.*

PROPOSITION 7. — *Les homomorphismes forment une sous-catégorie de la catégorie des morphismes de c. m.*

Dualement on définit la catégorie des comorphismes de c. m.

4. MORPHISMES CANONIQUES. — Soit $\mathcal{M} = (\mathcal{A}, \otimes, A, \theta, \gamma, \delta)$ une c. m. et $\overline{\mathcal{M}} = \text{Fonct}(\mathcal{A}, \mathcal{A})$ la c. m. des endomorphismes de $\mathcal{A}$. A partir de $\otimes : \mathcal{A} \times \mathcal{A} \to \mathcal{A}$, on définit $F : \mathcal{A} \to \text{Fonct}(\mathcal{A}, \mathcal{A})$ [*cf.* ([2])], où, pour tout $A \in \mathcal{A}$, $F(A)$ est le foncteur qui à tout $X \in \mathcal{A}$ associe $F(A)(X) = A \otimes X$. Alors, si A_1 et $A_2 \in \mathcal{A}$, $F(A_1 \otimes A_2)$ est le foncteur $X \rightsquigarrow (A_1 \otimes A_2) \otimes X$ et $F(A_1) \circ F(A_2)$ est le foncteur $X \rightsquigarrow A_1 \otimes (A_2 \otimes X)$. On définit la transformation naturelle, pour $A_1, A_2 \in \mathcal{A}$:

$$\varphi(A_1, A_2) : \; F(A_1) \circ F(A_2) \to F(A_1 \otimes A_2) \qquad \text{par} \quad \varphi(A_1, A_2)(X) = \theta^{-1}(A_1, A_2, X).$$

On définit une transformation naturelle $\lambda : 1_{\mathcal{A}} \to F(A)$ par

$$\lambda(X) = \gamma^{-1}(X) : \; X \to A \otimes X \qquad \text{pour tout } X \in \mathcal{A}.$$

THÉORÈME 1. — *(F, φ, λ) définissent une représentation de $\mathcal{M}$ dans $\text{Fonct}(\mathcal{A}, \mathcal{A})$ dite représentation principale gauche de $\mathcal{M}$.*

De même, on a la notion de représentation principale droite de $\mathcal{M}^0$.

Soient $\mathcal{K}$ et $\mathcal{L}$ deux catégories, $\mathcal{A} = \text{Fonct}(\mathcal{K}, \mathcal{K})$ et $\mathcal{B} = \text{Fonct}(\mathcal{L}, \mathcal{L})$ les c. m. des endomorphismes de $\mathcal{K}$ et $\mathcal{L}$, $S : \mathcal{K} \to \mathcal{L}$ et $T : \mathcal{L} \to \mathcal{K}$ deux foncteurs, $\lambda : 1_{\mathcal{K}} \to T \circ S$ et $\mu : S \circ T \to 1_{\mathcal{L}}$ deux transformations naturelles.

On définit :

(1) Un foncteur $F : \mathcal{B} \to \mathcal{A}$ par $F(B) = T \circ B \circ S$ et $F(b) = T \star b \star S$ pour B et $b \in \mathcal{B}$.

(2) Un morphisme de $\mathcal{A} : 1_{\mathcal{K}} \to F(1_{\mathcal{L}})$, qui n'est autre que $\lambda : 1_{\mathcal{K}} \to T \circ S$.

(3) Une transformation naturelle $\varphi : \otimes \circ (F \times F) \to F \circ \otimes$ définie de la manière suivante : si B_1 et $B_2 \in \mathcal{B}$:

$$F(B_1) \otimes F(B_2) = T \circ B_1 \circ S \circ T \circ B_2 \circ S \xrightarrow[T \circ B_1 \star \mu \star (B_2 \circ S) = \varphi(B_1, B_2)]{} T \circ B_1 \circ B_2 \circ S = F(B_1 \otimes B_2).$$

THÉORÈME 2. — *Si λ et μ définissent* S *et* T *comme foncteurs adjoints, $\Phi = (F, \varphi, \lambda)$ est un morphisme de c. m.*

Les mêmes hypothèses permettent de définir dualement un comorphisme Φ^* de $\mathcal{A}$ vers $\mathcal{B}$.

Beaucoup de morphismes de catégories multiplicatives importantes sont obtenus par composition des morphismes des théorèmes 1 et 2.

(*) Séance du 18 février 1963.

([1]) GODEMENT, *Théorie des faisceaux.*

([2]) KAN, *Adjoint Functors* (*Trans. Amer. Mat. Soc.*, 1958).

([3]) EHRESMANN, *Catégorie des foncteurs types* (*Revista de la Union Matématica Argentina*, 1960).

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Catégorie double des quintettes; applications covariantes.* Note (*) de M. **Charles Ehresmann**, présentée par M. Jean Leray.

Étude de la catégorie double des quintettes dont la catégorie des transformations naturelles entre foncteurs est une sous-catégorie. Applications covariantes entre espèces de structures dominées par une catégorie.

Cette Note fait suite à la Note [1] dont nous reprenons la terminologie et les notations.

1. Catégorie double des quintettes. — Soient $\mathcal{C}$ une catégorie et $\square\mathcal{C} = (\boxed{\,|\,|\,}\mathcal{C}, \boxminus\mathcal{C})$ la catégorie double des quatuors correspondante; nous désignerons par $\alpha^{\boxed{\,|\,|\,}}$ et $\beta^{\boxed{\,|\,|\,}}$ (resp. par $\alpha^{\boxminus}$ et $\beta^{\boxminus}$) les applications source et but dans la catégorie longitudinale $\boxed{\,|\,|\,}\mathcal{C}$ (resp. latérale $\boxminus\mathcal{C}$). La classe des unités de $\mathcal{C}$ sera notée $\mathcal{C}_0$.

Soient $\mathcal{C}$ et $\mathcal{C}'$ deux catégories, F un foncteur de $\mathcal{C}$ vers $\mathcal{C}'$. F détermine un foncteur double de $\square\mathcal{C}$ vers $\square\mathcal{C}'$; ce foncteur double, que nous désignerons par $\square$F, associe à $(g_2, g_1, f_1, f_2) \in \square\mathcal{C}$ le quatuor

$$(\mathrm{F}(g_2), \mathrm{F}(g_1), \mathrm{F}(f_1), \mathrm{F}(f_2)) \in \square\mathcal{C}'.$$

Soient $\mathcal{F}_0$ une classe de catégories et $\mathcal{F}$ la catégorie des foncteurs F de $\mathcal{C} = \alpha(\mathrm{F})$ vers $\mathcal{C}' = \beta(\mathrm{F})$, où $\mathcal{C} \in \mathcal{F}_0$ et $\mathcal{C}' \in \mathcal{F}_0$, munie de la loi de composition :

$$(\mathrm{F}', \mathrm{F}) \to \mathrm{F}'\mathrm{F} \quad \text{si, et seulement si,} \quad \alpha(\mathrm{F}') = \beta(\mathrm{F}),$$

F′F étant le foncteur composé :

$$\mathrm{F}'\mathrm{F}(f) = \mathrm{F}'(\mathrm{F}(f)) \quad \text{pour tout } f \in \mathcal{C};$$

nous identifierons la classe des unités de $\mathcal{F}$ avec $\mathcal{F}_0$. Soit $\mathcal{N}$ la classe de tous les foncteurs Ψ tels que

$$\alpha(\Psi) \in \mathcal{F}_0 \quad \text{et} \quad \beta(\Psi) = \boxminus\mathcal{C}', \qquad \text{où} \quad \mathcal{C}' \in \mathcal{F}_0;$$

cette classe s'identifie à la classe des transformations naturelles entre foncteurs appartenant à $\mathcal{F}$ [1].

Soit $(\mathcal{F}, q, \mathcal{H}, \mathcal{S})$ une catégorie d'homomorphismes [2].

Définition. — On appelle quintette de $(\mathcal{F}, q, \mathcal{H}, \mathcal{S})$ un quintuplet $(\mathrm{F}', \Phi', \Psi, \Phi, \mathrm{F})$ tel que

$$(\mathrm{F}', \Phi', \Phi, \mathrm{F}) \in \square(\mathcal{H}, \mathcal{H}), \qquad \Psi \in \mathcal{N},$$

$$\alpha^{\boxed{\,|\,|\,}}\Psi = q(\Phi'\mathrm{F}) \qquad \text{et} \qquad \beta^{\boxed{\,|\,|\,}}\Psi = q(\mathrm{F}'\Phi).$$

La classe des quintettes de $(\mathcal{F}, q, \mathcal{H}, \mathcal{S})$ sera notée $\mathrm{Q}(\mathcal{F}, q, \mathcal{H}, \mathcal{S})$, ou seulement $\mathrm{Q}(\mathcal{H})$.

Nous poserons :

$$Q(\mathcal{F}, \mathrm{Id}_{\mathcal{F}}, \mathcal{F}, \mathcal{F}) = Q(\mathcal{F}) \quad \text{et} \quad Q(\mathcal{F}, q, \mathcal{S}, \mathcal{S}) = Q(\mathcal{S}).$$

Théorème. — $Q(\mathcal{H})$ *est une catégorie double pour les multiplications longitudinale et latérale suivantes :*

$$(F'_1, \Phi'_1, \Psi_1, \Phi_1, F_1) . (F', \Phi', \Psi, \Phi, F) = (F'_1, \Phi'_1\Phi', \Psi', \Phi_1\Phi, F),$$

où

$$\Psi' = \Psi_1 q(\Phi) \boxdot (\square q(\Phi'_1)) \Psi$$

si, et seulement si, $F' = F_1$;

$$(F'_1, \Phi'_1, \Psi_1, \Phi_1, F_1) \times (F', \Phi', \Psi, \Phi, F) = (F'_1 F', \Phi'_1, \Psi'', \Phi, F_1 F),$$

où

$$\Psi'' = \square q(F'_1) \Psi \boxdot \Psi_1 q(F)$$

si, et seulement si, $\Phi' = \Phi_1$.

$\mathcal{H}$ s'identifie à la classe des unités de la catégorie longitudinale $Q^{\cdot}(\mathcal{H})$ [resp. latérale $Q^{\times}(\mathcal{H})$].

Proposition. — *L'application* $\bar{q}$ *qui associe au quintette* $(F', \Phi', \Psi, \Phi, F)$ *le quintette* $(q(F'), q(\Phi'), \Psi, q(\Phi), q(F))$ *est un foncteur double de* $Q(\mathcal{H})$ *vers* $Q(\mathcal{F})$. *De plus,* $(Q(\mathcal{F}), \bar{q}, Q^{\cdot}(\mathcal{H}), Q^{\cdot}(\mathcal{S}))$ *est une catégorie d'homomorphismes ainsi que* $(Q^{\times}(\mathcal{F}), \bar{q}, Q^{\times}(\mathcal{H}), Q^{\times}(\mathcal{S}))$.

2. Sous-catégories et idéaux de $Q^{\cdot}(\mathcal{H})$. — Soit $\mathcal{N}(\mathcal{H})$ la sous-classe $\mathcal{H}_0 \times Q(\mathcal{H}) \times \mathcal{H}_0$ de $Q(\mathcal{H})$ formée des quintettes T tels que

$$\alpha^{\times}(T) = \alpha(F) \in \mathcal{H}_0 \quad \text{et} \quad \beta^{\times}(T) = \beta(F) \in \mathcal{H}_0.$$

$\mathcal{N}$ s'identifie à $\mathcal{N}(\mathcal{F})$ en identifiant $\Psi \in \mathcal{N}$, avec $(\beta^{\boxdot}\Psi, \mathcal{C}', \Psi, \mathcal{C}, \alpha^{\boxdot}, \Psi)$, où

$$\mathcal{C} = \alpha(\Psi) \quad \text{et} \quad \beta(\Psi) = \boxminus \mathcal{C}'.$$

Soient $H \in \mathcal{H}_0$, $\mathcal{N}_{\mathrm{H}}(\mathcal{H})$ la sous-classe $H \times Q(\mathcal{H}) \times H$ de $Q(\mathcal{H})$ formée des T tels que $\alpha^{\times}(T) = \beta^{\times}(T) = H$, et $\mathcal{N}_{\mathrm{H}}(\mathcal{H}).H$ la sous-classe de $\mathcal{N}_{\mathrm{H}}(\mathcal{H})$ formée des T tels que $\alpha^{\cdot}(T) = H$.

Proposition. — $\mathcal{N}(\mathcal{H})$ *est une sous-catégorie double de* $Q(\mathcal{H})$; $\mathcal{N}_{\mathrm{H}}(\mathcal{H})$ *est une sous-catégorie double de* $\mathcal{N}(\mathcal{H})$ *admettant* H *comme seul objet pour la multiplication latérale,* $\mathcal{N}_{\mathrm{H}}(\mathcal{H}).H$ *est un idéal à gauche de* $\mathcal{N}_{\mathrm{H}}^{\times}(\mathcal{H})$.

En particulier, soit $\mathcal{C} \in \mathcal{F}_0$; alors la catégorie double $\mathcal{N}_{\mathcal{C}}(\mathcal{F})$ s'identifie à la classe des transformations naturelles entre foncteurs de $\mathcal{C}$ vers $\mathcal{C}$, munie des multiplications longitudinale et latérale considérées dans (3).

Proposition. — *L'idéal* $\mathcal{N}_{\mathcal{C}}(\mathcal{F}).\mathcal{C}$ *s'identifie à la catégorie* $\mathcal{F}_{\nu}(\mathcal{C})$ *des foncteurs naturalisés de* $\mathcal{C}$; *la catégorie des hypermorphismes correspondante* (1) *s'identifie à la catégorie des transformations naturelles entre foncteurs naturalisés* (3).

Soit $\mathcal{H}_0 \times Q(\mathcal{H})$ la sous-classe de $Q(\mathcal{H})$ formée des quintettes T tels que $\beta^{\times}(T) \in \mathcal{H}_0$; soit $H \times Q(\mathcal{H})$ la sous-classe de $Q(\mathcal{H})$ formée des T tels que $\beta^{\times}(T) = H$.

PROPOSITION. — *$\mathcal{H}_0 \times Q(\mathcal{H})$ et $H \times Q(\mathcal{H})$ sont des idéaux à droite de $Q^{\bullet}(\mathcal{H})$.*

3. ESPÈCES DE STRUCTURES DOMINÉES PAR UNE CATÉGORIE. — Soient $\mathcal{M}_0$ une classe de classes et $\mathcal{M}$ une sous-catégorie, admettant $\mathcal{M}_0$ pour classe d'objets, de la catégorie des applications de E dans E′, où $E \in \mathcal{M}_0$ et $E' \in \mathcal{M}_0$. Supposons $\mathcal{M} \in \mathcal{F}_0$. A un foncteur F de $\mathcal{C} \in \mathcal{F}_0$ vers $\mathcal{M}$ correspond canoniquement l'espèce de structures sur $\mathcal{C}$ dont les éléments sont les couples (e, z), où $e \in \mathcal{C}_0$ et $z \in F(e)$, l'opération de $\mathcal{C}$ sur la classe de ces couples étant définie par :

$$(f, (e, z)) \rightarrow (\beta(f), F(f)(z)) \quad \text{si, et seulement si,} \quad e = \alpha(f), \quad f \in \mathcal{C}.$$

Soit $\mathfrak{S}(\mathcal{M}, \mathcal{F})$ la classe des espèces de structures ainsi définies.

PROPOSITION. — *La catégorie $\mathcal{M} \times Q(\mathcal{F})$ s'identifie à une sous-catégorie de la catégorie des applications covariantes* (²) *entre espèces de structures appartenant à $\mathfrak{S}(\mathcal{M}, \mathcal{F})$, en identifiant $(F', \mathcal{M}, \Psi, \Phi, F)$ à l'application covariante (Φ, φ) telle que*

$$\varphi(e, z) = (\Phi(e), \alpha^{\boxminus}\Psi(z)) \quad \textit{pour tout} \quad e \in \alpha(F)_0 \quad \textit{et} \quad z \in F(e).$$

DÉFINITION. — Soient $\mathcal{C} \in \mathcal{F}_0$, $\mathcal{K} \in \mathcal{F}_0$, p un foncteur de $\mathcal{K}$ vers $\mathcal{M}$ et F un foncteur d'une sous-catégorie de $\mathcal{C}$ vers $\mathcal{K}$; on dira que $(\mathcal{C}, F)$ est une *espèce de structures dominée par* $(\mathcal{K}, p)$ si l'on a :

(S) Supposons $e \in \alpha(F)_0$, $e' \in \alpha(F)_0$ et $e \neq e'$; alors

$$pF(e) \cap pF(e') = \emptyset.$$

Dans ce cas, $(\mathcal{C}, pF)$ est une espèce de structures au-dessus de $\mathcal{C}$.

Nous supposons désormais que $\mathcal{F}_0$ contient, avec $\mathcal{C}$, les sous-catégories de $\mathcal{C}$.

DÉFINITION. — On appelle *application covariante* de l'espèce de structures $(\mathcal{C}, F)$ dominée par $(\mathcal{K}, p)$ vers l'espèce de structures $(\mathcal{C}', F')$ dominée par $(\mathcal{K}', p')$ un couple $(\overline{\Phi}, T)$, où

$$T = (F', \Phi', \Psi, \Phi, F) \in Q(\mathcal{F})$$

et $\overline{\Phi}$ est un foncteur de $\mathcal{C}$ vers $\mathcal{C}'$ dont la restriction à $\alpha(F)$ est Φ.

Cette définition entraîne que l'application

$$pF(f) \rightarrow p'\Phi' F(f),$$

où $f \in \alpha(F)$, est un foncteur Φ'' de la sous-catégorie $pF(\alpha(F))$ de $\mathcal{M}$ [image de la catégorie $\alpha(F)$ par l'application pF] vers la catégorie $p'F'(\alpha(F'))$ et que

$$T' = (p'F', \Phi'', \square p'\Psi, \Phi, pF) \in Q(\mathcal{F}).$$

PROPOSITION. — *La classe des applications covariantes entre espèces de structures dominées est une catégorie pour la loi de composition :*

$$((\overline{\Phi}_1, T_1), (\overline{\Phi}, T)) \rightarrow (\overline{\Phi}_1 \overline{\Phi}, T_1 . T)$$

si, et seulement si,

$$\alpha(\overline{\Phi}_1) = \beta(\overline{\Phi}) \quad et \quad \alpha^{\cdot}(T_1) = \beta^{\cdot}(T);$$

elle admet pour sous-catégorie la classe des applications covariantes entre espèces de structures dominées par $(\mathcal{K}, p)$ *telles que* $\beta^{\times}(T) = \mathcal{K}$.

Si $\mathcal{K}$ est une catégorie de foncteurs et si, pour tout $k \in \mathcal{K}$, $p(k)$ est le foncteur k considéré comme simple application, une espèce de structures $(\mathcal{C}, F)$ dominée par $(\mathcal{K}, p)$ est une *espèce de morphismes*. Soit Γ la catégorie des hypermorphismes correspondant à l'espèce de structures définie par F et soit π le foncteur projection : $(f, h) \to f$ de Γ vers $\mathcal{C}$, où $f \in \mathcal{C}$ et $h \in F(e)$, $e = \alpha(f)$. Soit $\alpha^{\perp}\Gamma$ la sous-catégorie de Γ formée des couples (f, z), où $z \in (F(e))_0$. Soit $\Gamma_0^{\cdot}$ la classe des unités (e, h) de Γ munie de la loi de composition :

$$((e', h'), (e, h)) \to (e, h' \perp h)$$

si, et seulement si, $e = e'$ et si h et h' admettent $h' \perp h$ pour composé dans la catégorie $F(e)$.

On identifiera $(e, h) \in \Gamma_0^{\cdot}$ avec h.

Proposition. — Γ *s'identifie à la sous-catégorie double de* $\square(\Gamma_0^{\cdot}, \alpha^{\perp}\Gamma)$ *formée des quadruplets* (h', g', g, h) *tels que*

$$\pi(g) = \pi(g') \quad et \quad h' = F(\pi(g))(h).$$

$(f, h) \in \Gamma$ s'identifie à

$$(F(f)(h), (f, \beta^{\perp}(h)), (f, \alpha^{\perp}(h)), h).$$

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1198.

(2) *Séminaire de Topologie et Géométrie différentielle* (Ehresmann), III, Paris, 1961.

(3) *Rev. Un. Mat. Argentina*, 20, 1960, p. 194.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'équation de diffusion des gènes à deux variables d'espace.* Note (*) de M. **Philippe Picard**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Nous allons étendre à l'équation

$$(1)\qquad \frac{\partial F}{\partial \tau} = cx^2\left(\frac{\partial F}{\partial x} - \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\right) + c'y^2\left(\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{\partial^2 F}{\partial y^2}\right) + (mx - m'y)\left(\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{\partial F}{\partial x}\right) + x\sum_{l=0}^{r} d_l \frac{\partial^l F}{\partial x^l} + y\sum_{l=0}^{r'} d'_l \frac{\partial^l F}{\partial y^l},$$

les méthodes développées dans notre Note précédente pour l'équation de diffusion à une variable d'espace.

1. Nous introduisons la variable auxiliaire z dans l'équation déduite de (1) par la transformation de Laplace, en changeant pour $k > 0$, d_k en $d_k z^{k-1}$ et d'_k en $d'_k z^{k-1}$. Les coefficients d'une solution de cette équation (1')

$$(2)\qquad G(x, y, s, z) = \sum_{ijk} e_{ijk}(s)\, x^i y^j z^k$$

seront donnés par les relations

$$(3)\qquad A_{n+1,n+1}(s)\, E_{nk} + \sum_{l=2}^{r} A_{n+1,n+l} E_{n+l-1,k-l+1} = K_n \delta_{0k} + A'_{n+1,n} E_{n-1,k}$$

dans lesquelles $A_{n+1,n+1}(s)$ est une matrice tridiagonale carrée dont les éléments non nuls sont

$$a_{pp} = s + (n-p+1)(c(n-p) + m - d_1) + (p-1)(c'(p-2) + m' - d'_1)),$$
$$a_{p,p-1} = -m'(n-p+2),$$
$$a_{p,p+1} = -mp,$$

$A_{n+1,n+l}$, matrice $(n+1) \times (n+l)$ dont les éléments non nuls sont

$$a_{pp} = -d_l(n+l-p)\ \ldots(n+1-p),$$
$$a_{p,p+l-1} = -d'_l(l-2+p)\ldots(p-1);$$

$A'_{n+1,n}$ est une matrice $(n+1) \times n$ dont les éléments non nuls sont

$$a_{pp} = c(n-p) + d_0,$$
$$a_{p,p-1} = c'(p-2) + d'_0;$$

E_{nk} est la matrice des e_{ijk} relatifs à $i + j = n$, disposés en colonne suivant les j croissants; K_n la matrice colonne formée des termes de degré n de la fonction $F(x, y, +0)$.

Les équations (3) ne dépendent de s que par l'intermédiaire des $A_{n+1,n+1}(s)$ pour lesquelles on démontre les théorèmes suivants :

Lemme 1. — *Si $n \geq 2$ tout mineur principal d'ordre quelconque de $|A_{n+1,n+1}(s)|$ est positif, à condition que s soit supérieur à une certaine constante attachée à ce mineur.*

Nous appelons mineur principal un mineur dont la diagonale principale est aussi celle du déterminant dont il est extrait. Le lemme se démontre par récurrence sur l'ordre du mineur.

Corollaire. — *Si* $n \geqq 2$ $|A_{n+1,n+1}(s)|$ *est positif pour* $s > \Lambda_n$ *et l'ensemble des* Λ_n *est borné supérieurement.*

Λ_n pourra être pris égal à

$$-\operatorname*{Min}_{0 \leqq j \leqq n} \{(n-j)(c(n-j-1)-d_1)+j(c'(j-1)-d'_1)\}.$$

On en déduit que $A_{n+1,n+1}(s)$ sera inversible pour $s \geqq s_0 > 0$, quel que soit l'entier n, en prenant s_0 supérieur à tous les Λ_n. Les relations (3) permettent donc le calcul de tous les E_{nk} et (1′) admet au plus une solution de la forme (2).

Lemme 2. — *La matrice* $A^{-1}_{n+1,n+1}(s)$ *a tous ses éléments* $\geqq 0$. *Les éléments situés sur la diagonale principale sont* > 0. *Les éléments situés au-dessous (resp. au-dessus) de la diagonale principale ne sont nuls que si* m' *(resp.* m*) l'est.*

Les mineurs d'ordre n de $|A_{n+1,n+1}(s)|$ ne dépendent en effet de s que par l'intermédiaire des mineurs principaux à l'aide desquels ils s'expriment. Le mineur algébrique (i, k) est ainsi à une constante $\geqq 0$ près, égal à $\Delta_{i-1}\Delta'_{n+1-k}$, ces mineurs étant déduits de $|A_{n+1,n+1}(s)|$ en barrant toutes les lignes et les colonnes, sauf les $i-1$ premières pour Δ_{i-1}, sauf les $n+1-k$ dernières pour Δ'_{n+1-k}.

On peut maintenant introduire, comme dans notre Note précédente, la fonction

$$\text{(4)} \qquad H(x, y, s, z) = \sum_{ijk} e'_{ijk}(s)\, x^i y^j z^k$$

dont les coefficients relatifs à $i + j = n$ ordonnés suivant la matrice colonne E'_{nk} sont donnés par la relation

$$\text{(5)} \qquad A_{n+1,n+1}(s)\, E'_{nk} - \sum_{l=2}^{r} A^{+}_{n+1,n+l}\, E'_{n+l-1,k-l+1} = \begin{pmatrix} h_{n0k} \\ h_{n-1,1,k} \\ \vdots \\ h_{0nk} \end{pmatrix} + A'^{+}_{n+1,n}\, E'_{n-1,k}.$$

Dans cette expression, $A^{+}_{n+1,n+l}$ représente la matrice déduite de $A_{n+1,n+l}$ en remplaçant les éléments de cette dernière par leur valeur absolue, tandis que

$$h(x, y, s, z) = \sum_{ijk} h_{ijk}\, x^i y^j z^k$$

est une fonction majorante de $F(x, y, +0)$. On forme l'équation aux dérivées partielles donnant H, et l'on montre qu'avec un choix convenable pour h, cette équation admet la solution

$$\frac{e^{\alpha(x+y)}}{s(1-\beta z)}.$$

On en déduit pour (1′) l'existence d'une et une seule solution de la forme (2); cette solution admet une majorante de type exponentiel. Pour l'exprimer on peut utiliser les mêmes formules que dans le cas à une variable d'espace, avec des modifications de détail; par exemple, les éléments de la matrice M_n seront maintenant remplacés par les sous-matrices A_{ij}.

Le retour à la variable τ est moins aisé et sera réalisé à l'aide des théorèmes suivants :

THÉORÈME. — *Les valeurs singulières de la matrice* $A_{n+1,n+1}(s)$ *sont toutes réelles et inférieures à* Λ_n. *Si* $mm' \neq 0$, *elles sont de plus distinctes.*

Ce résultat s'obtient en étudiant la position relative des zéros des mineurs $\Delta_1, \Delta_2, \ldots, \Delta_{n+1}$, pris de proche en proche trois à trois.

THÉORÈME. — *Si* $mm' \neq 0$, *entre deux zéros consécutifs de* $\Delta_k(s)\Delta'_{n-k}(s)$ *se trouve un zéro de* $\Delta_{n+1}(s)$.

On démontre ce théorème par développement de $\Delta_{n+1}(s)$ par rapport à sa $(k+1)^{\text{ième}}$ ligne, ce qui permet d'étudier son signe lorsqu'on remplace s par l'un des zéros de $\Delta_k(s)\Delta'_{n-k}(s)$. Il est nécessaire de distinguer les zéros simples des zéros doubles.

COROLLAIRE. — *Chacun des zéros de* $\Delta_i(s)\Delta'_{n-k}(s)$ $(i \leq k)$ *peut être mis en correspondance biunivoque avec un zéro de* $\Delta_{n+1}(s)$ *qui lui est supérieur ou égal.*

On associe de proche en proche les zéros de $\Delta_i(s)$ aux i plus grands zéros de $\Delta_{i+1}(s)$, puis de $\Delta_{i+2}(s)$, ..., ce qui permet de réaliser la correspondance entre les zéros de $\Delta_i(s)\Delta'_{n-k}(s)$ et ceux de $\Delta_{n+1}(s)$ par l'intermédiaire de ceux de $\Delta_k(s)\Delta'_{n-k}(s)$.

LEMME. — *Tout élément* $\neq 0$ *de* $A^{-1}_{n+1,n+1}(s)$ *est décomposable en une somme de fractions rationnelles à numérateurs constants et positifs, et à dénominateurs positifs pour* $s \geq s_0$.

L'élément (i, k) de $A^{-1}_{n+1,n+1}(s)$ est, à une constante positive près, égal à

$$\frac{\prod_{j=1}^{n+i-k} (s - s_j + s_j - s'_j)}{\prod_{=1}^{n+1} (s - s_j)}$$

en notant s'_j les zéros de $\Delta_{i-1}(s)\Delta'_{n-k+1}(s)$ et s_j les zéros de $\Delta_{n+1}(s)$ qui leur sont associés. Or $s_j - s'_j \geq 0$, d'où la conclusion.

THÉORÈME. — *La solution* $G(x, y, s, z)$ *mise en évidence pour l'équation transformée de* (1) *est de la forme*

$$G(x, y, s, z) = L\{F(x, y, \tau, z)\}.$$

On s'appuie sur le lemme précédent et l'on généralise la démonstration donnée pour l'équation à une variable d'espace.

(*) Séance du 18 février 1963.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Équation fonctionnelle d'un certain type de déterminants.* Note (*) de M. **Petar M. Vasić**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Inspirés par les articles de D. S. Mitrinović et S. B. Prešić [1] et de L. Carlitz [2], nous avons obtenu l'équation fonctionnelle caractérisant un type de déterminants.

Considérons l'équation fonctionnelle suivante :

$$\text{(F)}\quad \begin{aligned} &f(x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}, x_n)\, f(x_{n-1}, x_{n+2}, \ldots, x_{2n}) \\ &= f(x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}, x_{n+1})\, f(x_n, x_{n+2}, \ldots, x_{2n}) \\ &\quad + f(x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}, x_{n+2})\, f(x_{n+1}, x_n, x_{n+3}, \ldots, x_{2n}) \\ &\quad + \ldots \\ &\quad + f(x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}, x_{2n})\, f(x_{n+1}, \ldots, x_{2n-1}, x_n), \end{aligned}$$

où $f(u_1, u_2, \ldots, u_n)$ $(n \geq 2)$ est une fonction réelle des variables réelles $u_1, u_2, \ldots, u_n$.

Nous avons démontré le théorème suivant :

Théorème. — *La solution générale de l'équation fonctionnelle* (F) *est*

$$f(u_1, u_2, \ldots, u_n) = \begin{vmatrix} g_1(u_1) & g_1(u_2) & \ldots & g_1(u_n) \\ g_2(u_1) & g_2(u_2) & \ldots & g_2(u_n) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ g_n(u_1) & g_n(u_2) & \ldots & g_n(u_n) \end{vmatrix}$$

où $g_1(u)$, $g_2(u)$, $\ldots$, $g_n(u)$ *sont des fonctions réelles quelconques.*

La démonstration du théorème indiqué sera publiée dans une autre publication [3]. Cette démonstration est assez compliquée et longue.

Ce qui précède reste en vigueur si les variables indépendantes sont des éléments d'un même ensemble quelconque et si les valeurs de $f(u_1, u_2, \ldots, u_n)$ appartiennent à un corps convenablement choisi.

L'équation fonctionnelle (F) se rencontre en géométrie. Par exemple, un problème de G. Iuga [4] se ramène à l'équation fonctionnelle (F).

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) D. S. Mitrinović et S. B. Prešić, *Publications de la Faculté d'Électrotechnique de l'Université de Belgrade*, série : *Mathématiques et Physique*, n° 70, 1962.

(2) L. Carlitz, *Ibid.*, n° 97, 1963.

(3) *Publications de l'Institut mathématique de Belgrade*, nouv. série, 2.

(4) M. Ghermănescu, *Ecuatii funcţionale*, Bucureşti, 1960, p. 348-352.

ANALYSE COMBINATOIRE. — *Théorie des combinaisons discernables.* Note de M. **Jean-Claude Lévy**, présentée par M. Maurice Fréchet.

L'auteur expose une théorie qui présente un grand intérêt dans l'évaluation du nombre de combinaisons de cellules nerveuses pouvant être séparées d'une façon stable par le fonctionnement du cerveau. Signalons d'autre part que ces combinaisons de cellules nerveuses peuvent être représentées par des graphes.

Premier problème. — Combien peut-on, avec N objets différents, former de combinaisons de P objets telles que chacune d'entre elles diffère de toutes les autres par une proportion de ses composants au moins égale à une valeur donnée, soit $1/\delta$?

Le problème ne sera traité que dans les cas particuliers pour lesquels

$$\delta \geqq 1,$$
$$P = \delta^n,$$
$$N = \alpha\delta^n,$$

où δ, α et n sont entiers.

Nous appellerons $D_N^P(\delta)$ le nombre de combinaisons discernables à $1/\delta$ près (au $1/10^e$ près par exemple si $\delta = 10$).

Nous partirons de la relation évidente

$$D_N^\delta(\delta) = C_N^\delta.$$

Nous appliquerons une méthode de récurrence dans laquelle nous maintenons α constant, ainsi que δ et faisons croître n unité par unité. Cela revient à dire que nous supposons le problème résolu pour une collection de

$$N_n = \alpha\delta^n \text{ objets},$$

ces objets étant groupés en

$$D_{N_n}^{P_n}(\delta) \text{ combinaisons discernables},$$

de chacune

$$P_n = \delta^n \text{ objets}.$$

Nous groupons alors δ collections identiques et formons des combinaisons de P_{n+1} objets en groupant δ combinaisons de P_n objets obligatoirement disjointes, ceci de façon à ne pas risquer de compter plusieurs fois le même objet.

Dans le cas général, on ne peut qu'encadrer le résultat entre deux bornes.

La borne inférieure correspond à des combinaisons certainement distinctes et discernables, mais dans laquelle n'ont pas été comptées un certain nombre de combinaisons discernables.

La borne supérieure compte toutes les combinaisons discernables, mais certaines de ces combinaisons auront pu être comptées plusieurs fois.

Pour effectuer le groupement des δ combinaisons de P_n objets, on répartit les $D_{N_n}^{P_n}(\delta)$ combinaisons discernables en sous-groupes de α combinaisons

disjointes entre elles. On démontre que c'est toujours possible par application d'une loi de récurrence dans laquelle δ varie par bonds d'une unité chacun.

Pour le calcul de la borne inférieure on s'astreint à ne prendre qu'une combinaison par sous-groupe.

Pour la borne supérieure, on peut en prendre autant qu'on veut.

On obtient alors la formule

$$\boxed{D_N^P(\delta) = C_{\alpha\delta}^{\delta}\lambda^{n-1},}$$

où

$$\boxed{\alpha^{\delta-1} < \lambda < C_{\alpha\delta}^{\delta}.}$$

On vérifie que

$$D_N^P(1) = \alpha,$$

car il s'agit alors de combinaisons disjointes.

Le calcul peut être mené jusqu'au bout si $\delta = \alpha$:

$$\boxed{D_N^P(2) = \alpha(2\alpha - 1)\lambda^{n-1},}$$

$$\boxed{\lambda = \frac{1}{3}(4\alpha - 1).}$$

Deuxième problème. — On se donne arbitrairement un nombre $T < D_N^P(\delta)$ de combinaisons discernables entre elles.

Combien peut-on former de combinaisons discernables des T combinaisons déjà choisies mais non forcément discernables entre elles ?

Soit R ce nombre.

Nous avons *a priori* :

$$R > D_N^P(\delta) - T.$$

La méthode de récurrence est la même que pour le calcul de $D_N^P(\delta)$ mais, en plus, on s'astreint à maintenir constant le rapport

$$\tau = \frac{T}{D_{N_j}^{P_j}(\delta)}.$$

De plus, nous nous contentons de l'approximation des factorielles donnée par la formule de Stirling.

Nous obtenons ainsi la borne inférieure

$$\boxed{R_N^P(\delta\tau) \geq C_N^P(1-\tau)^{\frac{P}{\delta}}.}$$

Le facteur

$$\Pi = (1-\tau)^{\frac{P}{\delta}}$$

définit la probabilité pour qu'une combinaison prise au hasard soit discernable des T combinaisons déjà choisies.

Remarque. — Il n'est pas rigoureusement démontré que les T combinaisons discernables puissent être choisies d'une façon absolument quelconque.

Troisième problème. — Il n'y a qu'une façon de choisir un ensemble des C_N^p combinaisons; mais parmi ces combinaisons, il y a un nombre énorme de façons de choisir un ensemble de $D_N^p(\delta)$ combinaisons discernables.

Le calcul n'est qu'ébauché mais on peut se contenter d'une borne inférieure

$$\Delta_N^p(\delta) = \left| \left(\frac{D_N^p(\delta)}{\lambda\delta} \right) ! \right|^{\delta-1}.$$

Une borne supérieure est évidemment

$$C_{C_N^p}^{D_N^p(\delta)}.$$

(103, *boulevard de la Reine, Versailles.*)

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Une propriété de certaines matrices infinies.* Note (*) de M. **Paul Streckeisen**, présentée par M. Jean Leray.

On considère une matrice du type suivant :

$$A = \begin{bmatrix} a_0 & -1 & & & & \\ a_1 & a_0 & -2 & & & \\ a_2 & a_1 & a_0 & -3 & & \\ a_3 & a_2 & a_1 & a_0 & -4 & \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix}.$$

Soit A_n la matrice, qui se compose des n premières lignes et colonnes et soit $B_n = (b_{ik}^{(n)})$ son inverse. Le nombre $b_{11}^{(n)}$ est la $n^{\text{ième}}$ approximation de la fraction continue généralisée au sens de Shenton, donnée par la matrice A.

On peut prouver l'existence de $\lim_{n \to \infty} b_{11}^{(n)}$ sous la condition que $f(z) = \sum_0^\infty a_k z^k$ peut être mis sous la forme

$$f(z) = \frac{\alpha}{z-\rho} + g(z),$$

où $g(z)$ est holomorphe dans un cercle du rayon $r > |\rho|$ et α différent d'un entier positif.

Pour la valeur de la limite on trouve

$$(1) \qquad \lim_{n \to \infty} b_{11}^{(n)} = \frac{e^{2\pi i \alpha}}{e^{2\pi i \alpha} - 1} \oint_C e^{-F(z)}\, dz,$$

où

$$F(z) = \int_0^z f(\zeta)\, d\zeta.$$

L'intégrale est à calculer le long d'une courbe C, qui commence à $z = 0$, entoure le point ρ et finit à l'origine.

Si $\operatorname{Re} \alpha < 1$, la formule (1) se simplifie de la manière suivante :

$$(2) \qquad \lim_{n \to \infty} b_{11}^{(n)} = \int_0^\rho e^{-F(z)}\, dz.$$

Exemple : Posons

$$f(z) = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{z-1} + \frac{1}{z-2} + \frac{1}{z-3}\right],$$

alors

$$F(z) = \frac{1}{2}\log(1-z)\left(1-\frac{z}{2}\right)\left(1-\frac{z}{3}\right).$$

Selon la relation (2), on a

$$(3) \qquad \lim_{n \to \infty} b_{11}^{(n)} = \int_0^1 \frac{dz}{\sqrt{(1-z)\left(1-\frac{z}{2}\right)\left(1-\frac{z}{3}\right)}}.$$

Le calcul donne les résultats suivants :

n.	$b_{11}^{(n)}$.	n.	$b_{11}^{(n)}$.
1...........	−0,9166 6667	10..........	2,8680 4517
2...........	−5,7391 3043	20..........	2,8614 1622
3...........	8,5714 2858	30...... ...	2,8614 0987
4...........	3,7989 3668	40..........	2,8614 0986
5...........	3,1741 6427		

La valeur de $b_{11}^{(40)}$ est égale à celle de l'intégrale dans (3), la huitième décimale étant exacte.

La relation (2) montre qu'il est possible de calculer l'intégrale de $e^{-F(z)}$ de zéro jusqu'à la singularité la plus proche de l'origine sans connaître ce point singulier.

(*) Séance du 18 février 1963.

(Zürich, École Polytechnique fédérale, Institut de Mathématiques appliquées.)

CALCUL MATRICIEL. — *Sur l'élimination d'une valeur propre dans une matrice tridiagonale.* Note (*) de M. **Louis Nolin**, présentée par M. Paul Montel.

Lorsqu'on connaît une valeur propre et un vecteur propre associés d'une matrice tridiagonale A d'ordre N, une méthode simple permet de ramener la recherche des autres éléments propres de A à celle des éléments propres d'une matrice d'ordre N — 1.

1. On connaît depuis quelques années des méthodes qui permettent de trouver une matrice tridiagonale semblable à une matrice donnée [1]. On peut donc, dans une certaine mesure, ramener le problème général de la recherche des éléments propres d'une matrice quelconque à celui des éléments propres d'une matrice tridiagonale, pour laquelle les calculs sont beaucoup plus simples.

2. Introduisons quelques définitions et notations.

Une matrice $A = (a_{i,j})$, d'ordre N, à éléments réels ou complexes, est dite *tridiagonale* si $|i - j| > 1$ entraîne $a_{i,j} = 0$. Si l'on pose

$$a_i = a_{i,i} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N),$$
$$b_i = a_{i,i+1} \quad \text{et} \quad c_i = a_{i+1,i} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N-1),$$
$$c_0 = 0,$$

une telle matrice A peut être désignée par $T_N(c_i, a_i, b_i)$. Ainsi, pour $N = 4$, $T_4(c_i, a_i, b_i)$ est la matrice :

$$\begin{bmatrix} a_1 & b_1 & 0 & 0 \\ c_1 & a_2 & b_2 & 0 \\ 0 & c_2 & a_3 & b_3 \\ 0 & 0 & c_3 & a_4 \end{bmatrix}.$$

Posons

$$S = (s_{i,j}), \quad \text{où} \quad s_{i,j} = 1 \text{ si } i \leq j \quad \text{et} \quad s_{i,j} = 0 \text{ si } i > j \qquad (i, j = 1, 2, \ldots, N).$$

On en déduit $S^{-1} = T_N(0, 1, -1)$.

Soient $y_1, \ldots, y_N$ des nombres non nuls. Posons

$$y_{i,j} = 0 \text{ si } i \neq j, \qquad y_{i,i} = y_i \quad \text{et} \quad D(y_i) = (y_{i,j}),$$

matrice des $y_{i,j}$.

On en déduit $(D(y_i))^{-1} = D(1/y_i)$. On désignera désormais par $\Omega(A, y_i)$ la matrice $D(y_i)\,A\,(D(y_i))^{-1}$ *semblable* à la matrice A. Si A est la matrice tridiagonale $T_N(c_i, a_i, b_i)$, $\Omega(A, y_i)$ est la matrice tridiagonale $T_N(c_i(y_{i+1}/y_i), a_i, b_i(y_i/y_{i+1}))$.

3. Supposons que A ait un vecteur propre — correspondant à la valeur propre λ —, dont toutes les coordonnées soient égales à 1. Autrement dit, soit $V = [1, 1, \ldots, 1]^T$ (vecteur-colonne) tel que $AV = \lambda V$. On a alors

$$c_i + a_{i+1} + b_{i+1} = \lambda.$$

Un calcul simple donne

$$S^{-1}AS = \begin{bmatrix} T_{N-1}(c_i, a_i + c_{i-1} - c_i, b_{i+1} & 0 \\ [0, 0, \ldots, c_{N-1}] & \lambda \end{bmatrix}.$$

On est donc ramené à la recherche des éléments propres d'une matrice tridiagonale d'ordre $N - 1$.

4. Plus généralement, admettons que A ait un vecteur propre $X = [x_1, x_2, \ldots, x_N]^T$ dont aucune coordonnée ne soit nulle, vecteur associé à la valeur propre λ : $AX = \lambda X$. On a

$$D(x_i)V = X,$$

$$\Omega\left(A, \frac{1}{x_i}\right) = T_N\left(c_i \frac{x_i}{x_{i+1}}, a_i, b_i \frac{x_{i+1}}{x_i}\right),$$

$$\left(\Omega\left(A, \frac{1}{x_i}\right)\right)V = \lambda V.$$

Ainsi V est un vecteur propre associé à la valeur propre λ de la matrice $\Omega(A, 1/x_i)$. On peut donc appliquer le résultat du n° 3, ce qui conduit à

$$S^{-1}\left(\Omega\left(A, \frac{1}{x_i}\right)\right)S = \begin{bmatrix} G & 0 \\ \left[0, \ldots, 0, c_{N-1}\frac{x_{N-1}}{x_N}\right] & \lambda \end{bmatrix},$$

où

$$G = T_{N-1}\left(c_i \frac{x_i}{x_{i+1}}, a_i + c_{i-1}\frac{x_{i-1}}{x_i} - c_i \frac{x_i}{x_{i+1}}, b_{i+1}\frac{x_{i+2}}{x_{i+1}}\right).$$

Si l'on pose alors

$$B = \Omega(S, x_i), \qquad \text{d'où} \qquad B^{-1} = \Omega(S^{-1}, x_i),$$

on a

$$B^{-1}AB = \begin{bmatrix} H & 0 \\ [0, \ldots, 0, c_{N-1}] & \lambda \end{bmatrix},$$

où

$$H = T_{N-1}\left(c_i, a_i + c_{i-1}\frac{x_{i-1}}{x_i} - c_i\frac{x_i}{x_{i+1}}, b_{i+1}\frac{x_i x_{i+2}}{x_{i+1}^2}\right).$$

Les matrices B et B^{-1} ont alors des expressions remarquables; ainsi

$$B^{-1} = T_N\left(0, 1, -\frac{x_i}{x_{i+1}}\right) = \Delta_1 \Delta_2 \ldots \Delta_{N-1},$$

où $\Delta_k = (g_{i,j})$ ne diffère de la matrice unité que par l'élément $g_{N-k, N-k+1}$, qui est égal à $-(x_{N-k}/x_{N-k+1})$.

Les valeurs propres de A sont, à l'exception éventuelle de λ, les valeurs propres de H dont les éléments s'expriment de façon simple à partir des éléments de A et des coordonnées de X.

5. Si A est réelle et symétrique, il n'en est pas de même, en général, de la matrice d'ordre $N - 1$ ainsi obtenue. Mais on peut, moyennant certaines conditions, modifier le procédé de façon à obtenir une matrice réelle et symétrique d'ordre $N - 1$.

Supposons qu'on ait

$$b_i b_{i+1} x_i x_{i+2} > 0 \quad \text{pour} \quad i = 1, 2, \ldots, N-2,$$

ce qui équivaut à supposer que λ est la plus grande ou la plus petite valeur propre de A. On a alors

$$b_1 x_1 x_2 b_i x_i x_{i+1} > 0.$$

Définissons un vecteur par les égalités

$$y_N = 1, \qquad y_i = \left(\varepsilon b_i \frac{x_{i+1}}{x_i}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (i = 1, \ldots, N-1),$$

où $\varepsilon = +1$ ou -1 suivant que $b_1 x_1 x_2$ est positif ou négatif. On a

$$\Omega(B^{-1}AB, y_i) = \begin{bmatrix} & K & & 0 \\ 0, \ldots, 0, & \sqrt{b_{N-1}\dfrac{x_{N-1}}{x_N}} & & \lambda \end{bmatrix},$$

où

$$K = T_{N-1}\left(\left(b_i \frac{x_i x_{i+2}}{(x_{i+1})^2}\right)^{\frac{1}{2}}, a_i + b_{i-1}\frac{x_{i-1}}{x_i} - b_i \frac{x_i}{x_{i+1}}, \left(b_i \frac{x_i x_{i+2}}{(x_{i+1})^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right)$$

est une matrice réelle et symétrique.

On peut donc associer une telle méthode à la méthode dite « du gradient » (²).

6. Supposons maintenant A — d'ordre N — réelle et λ complexe. Il est possible, dans certains cas, de se ramener à une matrice tridiagonale réelle, d'ordre N — 2, qui a les mêmes valeurs propres que A à l'exception, peut-être, de λ et de $\bar{\lambda}$.

Soit z le vecteur, supposé connu, tel que $Az = \lambda z$. Posons $z = X + iY$, X et Y étant réels, et

$$X = [x_1, \ldots, x_N]^T, \qquad Y = [y_1, \ldots, y_N]^T,$$
$$\varphi_{j,k} = \text{dét}\begin{bmatrix} x_j & y_j \\ x_k & y_k \end{bmatrix} = -\frac{i}{2}\,\text{dét}\begin{bmatrix} \bar{z}_j & z_j \\ \bar{z}_k & z_k \end{bmatrix}.$$

Faisons l'hypothèse suivante :

$$\varphi_{j,j+1} \neq 0 \qquad (j = 1, \ldots, N-1).$$

Appliquons le procédé du n° 4. On obtient

$$B^{-1}\bar{z} = 2iW,$$

avec

$$W = \left[\frac{\varphi_{1,2}}{z_2}, \frac{\varphi_{2,3}}{z_3}, \ldots, \frac{\varphi_{N-1,N}}{z_N}, -\frac{i}{2}\bar{z}_N\right]^T$$

et

$$B^{-1}ABW = \bar{\lambda}W.$$

Posons alors

$$C = \Omega(S, w_i).$$

En appliquant une seconde fois le procédé, on obtient, après quelques calculs,

$$C^{-1}B^{-1}ABC = \begin{bmatrix} M & o \\ [o, \ldots, o, c_{N-2}] & [\lambda, o] \\ [o, \ldots, o, \quad o \ ] & [c_{N-1}, \bar{\lambda}] \end{bmatrix},$$

avec

$$M = T_{N-2}\left(c_i,\ a_i + c_{i-1}\frac{\varphi_{i-1,\,i+1}}{\varphi_{i,\,i+1}} - c_i\,\frac{\varphi_{i,\,i+2}}{\varphi_{i+1,\,i+2}},\ b_{i+2}\,\frac{\varphi_{i,\,i+1}\,\varphi_{i+2,\,i+3}}{(\varphi_{i+1,\,i+2})^2}\right).$$

7. Une matrice $A = (a_{i,j})$, d'ordre N, est appelée une matrice-bande lorsqu'il existe un entier $K < N - 1$ tel que

$$a_{i,j} = o \qquad \text{si} \quad |i-j| > K.$$

La méthode qu'on vient de décrire s'applique plus généralement aux matrices-bandes, dont les matrices tridiagonales ne sont qu'un cas particulier.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) *Voir*, par exemple, É. DURAND, *Solutions numériques des équations algébriques*, Masson, Paris, 1961, II, chap. IX.

(2) *Op. cit.*, chap. XII.

THÉORIE DES OSCILLATIONS. — *Troisième approximation de la perturbation d'amplitude des oscillateurs.* Note (*) de M. **Raymond Chaléat**, présentée par M. Léopold Escande.

Une Note précédente (1) a été consacrée à l'expression de la seconde approximation de la perturbation d'amplitude. Cette expression est souvent insuffisante, par exemple lorsque la fonction perturbatrice n'est plus infiniment petite ou lorsqu'on cherche avec précision l'amplitude du régime entretenu. L'auteur se propose dans la présente Note d'établir la troisième approximation de la perturbation d'amplitude et d'indiquer finalement les résultats de son application à des problèmes classiques de mécanique non linéaire.

1. Considérons un oscillateur de degré de liberté θ qui, au temps $t = 0$, est abandonné sans vitesse avec l'élongation positive y et dont le mouvement est régi par l'équation différentielle :

$$\theta'' + \omega^2\theta = \lambda\omega^2 f(\theta, \theta'), \tag{1}$$

où λ joue le rôle d'infiniment petit principal.

En l'absence de perturbations ($\lambda = 0$), l'élongation et la vitesse sont données par

$$\theta_0 = y\cos\alpha, \qquad \theta' = -\omega\theta_0 \sin\alpha \qquad (\alpha = \omega t). \tag{2}$$

Le changement de variables classique de la méthode de la variation des constantes

$$\theta = Y\cos\varphi, \qquad \theta' = -\omega Y \sin\varphi, \qquad (\varphi = \omega t + x), \tag{3}$$

où Y et x sont des fonctions du temps à variation lente, transforme (1) en un système différentiel équivalent

$$\left\{\begin{aligned} \Delta Y &= Y(t) - y = -\lambda\omega\int_0^t f(\theta, \theta')\sin\varphi\, dt, \\ x(t) &= -\lambda\omega\int_0^t \frac{f(\theta, \theta')\cos\varphi}{Y(t)}\, dt. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

Nous intégrerons ce système par la méthode des *approximations successives.*

2. *En première approximation,* on remplace dans (4) θ, θ', φ, Y respectivement par θ_0, θ'_0, α, y. Les valeurs instantanées de la perturbation d'amplitude et de l'avance de phase sont données par

$$\left\{\begin{aligned} \Delta Y_1(\alpha) &= -\lambda\int_0^\alpha F(\alpha')\sin\alpha'\, d\alpha' + o(\lambda^2), \qquad \text{avec} \quad F(\alpha) = f(\theta_0, \theta'_0), \\ x_1(\alpha) &= -\frac{\lambda}{y}\int_0^\alpha F(\alpha')\cos\alpha'\, d\alpha' + o(\lambda^2). \end{aligned}\right. \tag{5}$$

L'amplitude des oscillations à la fin d'une période complète est

$$\bar{Y}_1 = y + \overline{\Delta Y_1},$$

tandis que la durée de la période est

$$T = T_0\left(1 - \frac{\bar{x}_1}{2\pi}\right),$$

T_0 étant la durée normale de la période et $\overline{\Delta Y}_1$ et $\bar{x}_1$ étant donnés par

$$(6) \qquad \overline{\Delta Y_1} = -\lambda \int_0^{2\pi} F(\alpha) \sin\alpha \, d\alpha, \qquad \bar{x}_1 = -\frac{\lambda}{y} \int_0^{2\pi} F(\alpha) \cos\alpha \, d\alpha.$$

En seconde approximation, on remplace dans (4) θ, θ', φ et Y respectivement par

$$\theta_1 = Y_1 \cos\varphi_1, \qquad \theta'_1 = -\omega Y_1 \sin\varphi_1 \qquad (\varphi_1 = \alpha + x_1;\ Y_1 = y + \Delta Y_1)$$

pour obtenir

$$(7) \qquad \left\{ \begin{aligned} \Delta Y_2 &= -\lambda \int_0^{\alpha} f(\theta_1, \theta'_1) \sin\varphi_1 \, d\alpha' + o(\lambda^3), \\ x_2 &= -\lambda \int_0^{\alpha} f(\theta_1, \theta'_1) \frac{\cos\varphi_1}{Y_1} \, d\alpha' + o(\lambda^3) \qquad (0 < \alpha' < \alpha). \end{aligned} \right.$$

A la fin d'une période complète, pour $t = T$ ou $\alpha = 2\pi - \bar{x}_1 + o(\lambda^2)$, la perturbation d'amplitude et l'avance de phase sont

$$\overline{\Delta Y_2} = \Delta Y_2(2\pi - \bar{x}_1), \qquad \bar{x}_2 = x_2(2\pi - \bar{x}_1),$$

soit encore, pour la première [1],

$$(8) \qquad \overline{\Delta Y_2} = \overline{\Delta Y_1}\left[1 + \lambda \frac{F(2\pi)}{y}\right] + \lambda \int_0^{2\pi} \frac{\Delta Y_1}{y} (F \sin\alpha + \omega y q_0) \, d\alpha + o(\lambda^3),$$

avec

$$q_0 = \frac{\partial f(\theta_0, \theta'_0)}{\partial \theta'}.$$

3. Nous avons, *en troisième approximation*,

$$\Delta Y_3 = -\lambda \int_0^{\alpha} \Phi_2(\alpha') \, d\alpha' + o(\lambda^4),$$

avec

$$\begin{aligned} \Phi_2(\alpha) &= f(\theta_2, \theta'_2) \sin\varphi_2 \qquad (\varphi_2 = \alpha + x_2;\ \theta_2 = Y_2 \cos\varphi_2), \\ \theta'_2 &= -\omega Y_2 \sin\varphi_2 \qquad (Y_2 = y + \Delta Y_2). \end{aligned}$$

Après une période complète, la perturbation d'amplitude est

$$\overline{\Delta Y_3} = -\lambda \int_0^{2\pi - \bar{x}_2} \Phi_2(\alpha) \, d\alpha + o(\lambda^4).$$

En développant $\Phi_2(\alpha)$ suivant les puissances croissantes de $\theta_2 - \theta_0$ et $\theta'_2 - \theta'_0$ et après des transformations visant à mettre en évidence dans l'expression le maximum de dérivées, nous obtenons

$$\begin{aligned}\Phi_2(\alpha) = {} & \mathrm{F}\sin\alpha - \frac{\Delta \mathrm{Y}_2}{y}(\mathrm{F}\sin\alpha + y\omega q_0) - \lambda\frac{x_1}{y}\mathrm{F}\sin\alpha(\mathrm{F}\sin\alpha + \omega y q_0) \\ & + \lambda\frac{\Delta \mathrm{Y}_1}{y}p_0 \mathrm{F}\sin\alpha + \frac{1}{2}\frac{\Delta \mathrm{Y}_1^2}{y^2}\left[y^2(r_0 + \omega^2 t_0)\sin\alpha + \omega y q_0 + \frac{d\mathrm{F}}{d\alpha}\cos\alpha + \mathrm{F}\sin\alpha\right] \\ & + \frac{d}{d\alpha}\left[\mathrm{F}\left(-\frac{\Delta \mathrm{Y}_2}{y}\cos\alpha + x_2\sin\alpha\right) + \frac{x_1^2}{2}\frac{d}{d\alpha}(\mathrm{F}\sin\alpha)\right. \\ & \left. + \frac{\Delta \mathrm{Y}_1^2}{2y^2}\left(\mathrm{F}\cos\alpha - \frac{d\mathrm{F}}{d\alpha}\sin\alpha\right) - x_1\frac{\Delta \mathrm{Y}_1}{y}\left(\frac{d\mathrm{F}}{d\alpha}\cos\alpha + \omega y q_0\right)\right],\end{aligned}$$

avec

$$p_0 = \frac{\partial f}{\partial \theta_0}, \qquad q_0 = \frac{\partial f}{\partial \theta'_0}, \qquad r_0 = \frac{\partial^2 f}{\partial \theta_0^2}, \qquad s_0 = \frac{\partial^2 f}{\partial \theta_0 \, \partial \theta'_0}, \qquad t_0 = \frac{\partial^2 f}{\partial \theta_0'^2}.$$

En décomposant $\int_0^{2\pi - \bar{x}_2}$ en $\int_0^{2\pi} - \int_{2\pi-\bar{x}_2}^{2\pi}$, il vient finalement après simplifications

$$\begin{aligned}(9) \qquad \overline{\Delta \mathrm{Y}}_3 = {} & \overline{\Delta \mathrm{Y}}_2\left[1 + \lambda\frac{\mathrm{F}(2\pi)}{y}\right] - \lambda\frac{\overline{\Delta \mathrm{Y}}_1}{y}\left[\mathrm{F}(2\pi)\left(1 + \frac{\overline{\Delta \mathrm{Y}}_1}{y}\right) - \frac{y}{2}p_0(2\pi)\frac{\overline{\Delta \mathrm{Y}}_1}{y}\right] \\ & - \frac{\lambda}{2}\int_0^{2\pi}\frac{\Delta \mathrm{Y}_1^2}{y^2}[3\mathrm{F}\sin\alpha + 2\omega y q_0 + y^2(\omega^2 t_0\sin\alpha - \omega s_0\cos\alpha]\,d\alpha \\ & + \frac{\lambda^2}{y}\int_0^{2\pi}\frac{\Delta \mathrm{Y}_1}{y}[\mathrm{F}\omega y q_0\cos\alpha]\,d\alpha \\ & + \frac{\lambda^2}{y}\int_0^{2\pi}(\mathrm{F}\sin\alpha + \omega y q_0)\int_0^{\alpha}\frac{\Delta \mathrm{Y}_1(\alpha')}{y}\omega y q_0(\alpha')\,d\alpha'\,d\alpha + o(\lambda_4),\end{aligned}$$

où $\Delta \mathrm{Y}_1$, $\overline{\Delta \mathrm{Y}}_1$, $\overline{\Delta \mathrm{Y}}_2$ sont donnés respectivement par (5), (6), (8).

4. *Applications.* — Pour le *frottement visqueux*, $f(\theta, \theta') = -2\theta'/\omega$, nous obtenons aisément, en utilisant (9),

$$\mathrm{Y}_3 = y + \overline{\Delta \mathrm{Y}}_3 = y\left[1 - 2\pi\lambda + 2\pi^2\lambda^2 - 4\pi\lambda^3\left(\frac{\pi^2}{3} + \frac{1}{4}\right)\right] + o(\lambda^4).$$

On retrouve les quatre premiers termes du développement de $\mathrm{Y} = y\,e^{-\delta}$ avec

$$\delta = \frac{2\pi\lambda}{\sqrt{1 - \lambda^2}}.$$

Pour l'*oscillateur à relaxation* régi par l'équation différentielle

$$\theta'' + \omega^2\theta = \lambda\omega\theta'(1 - \theta^2),$$

la formule (9) donne

$$\begin{aligned}\frac{\overline{\Delta \mathrm{Y}}_3}{y} = {} & \pi\lambda\left(1 - \frac{y^2}{4}\right) + \frac{\pi^2\lambda^2}{2}\left(1 - \frac{y^2}{4}\right)\left(1 - \frac{3y^2}{4}\right) \\ & + \frac{\pi\lambda^3}{6}\left\{\pi^2\left(1 - \frac{y^2}{4}\right)^2\left(1 - \frac{7y^2}{4}\right)\right. \\ & \left. + \frac{1}{16}\left[1 + 11\left(1 - \frac{y^2}{4}\right) - \frac{163}{4}\left(1 - \frac{y^2}{4}\right)^2\right]\right\} + o(\lambda^4).\end{aligned}$$

On en déduit aisément la *loi de variation des amplitudes successives*, elle permet d'étudier le *régime transitoire* qui conduit d'une amplitude initiale quelconque à l'amplitude du régime entretenu. L'amplitude du régime entretenu s'obtient en annulant $\overline{\Delta Y}_3$, on trouve immédiatement

$$y = 2 + \frac{\lambda^2}{96},$$

alors que la première et seconde approximations donnent $y = 2$, à $o(\lambda)$ et $o(\lambda^2)$ près. La troisième approximation est donc nécessaire pour déterminer l'influence du terme perturbateur sur l'amplitude des oscillations entretenues.

Considérons enfin l'équation différentielle

$$\theta'' + \lambda\omega\theta'\left(1 - 4a\frac{\theta'^2}{\omega^2}\right) + \omega^2\theta = 0 \qquad (a > 0),$$

qui régit un grand nombre d'oscillateurs (²). Nous obtenons, d'après (9), pour la perturbation relative d'amplitude

$$\frac{\overline{\Delta Y}_3}{y} = \pi\lambda(1 - 3ay^2) + \frac{\pi^2\lambda^2}{2}(1 - 3ay^2)(1 - 9ay^2)$$
$$+ \frac{\pi\lambda^3}{8}\left\{\frac{4\pi^2}{3}(1 - 3ay^2)(1 - 30ay^2 + 117a^2y^4)\right.$$
$$\left. + 1 - \frac{35}{4}ay^2\left[(1 - 3ay^2)^2 - \frac{1}{7}\right]\right\} + o(\lambda^4).$$

Cette dernière expression permet d'obtenir la loi de variation des amplitudes successives et d'examiner l'acheminement vers le régime entretenu caractérisé par une amplitude

$$y = \frac{1}{a\sqrt{3}}\left(1 + \frac{17\lambda^2}{192}\right) + o(\lambda^3).$$

La formule (9) s'applique immédiatement au cas d'une force perturbatrice proportionnelle à une puissance impaire de la vitesse et plus généralement à de très nombreux problèmes de mécanique non linéaire.

(*) Séance du 18 février 1963.
(¹) R. Chaléat, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1177.
(²) Lord Rayleigh, *Phil. Mag. J. Science*, 5e série, 15, nº 94, 1883, p. 229-235.

(*Faculté des Sciences de Besançon, Laboratoire de Mécanique appliquée.*)

AUTOMATIQUE. — *Autoadaptation d'asservissements à large domaine de variation au moyen de lois de commande pseudo-linéaires.* Note (*) de MM. **Charles Bigot** et **André Fossard**, présentée par M. Charles Camichel.

Les lois pseudo-linéaires dont il est question sont obtenues à partir de combinaisons de signaux linéaires et non linéaires de façon à conserver le caractère d'homogénéité des systèmes linéaires et à s'affranchir des inconvénients qui leur sont propres (loi de Bayard-Bode). De telles lois, permettant une compensation très avantageuse dans l'asservissement, sont envisagées pour réaliser l'autoadaptation dans le cas de systèmes dont les paramètres varient dans de larges domaines.

1. *Notion d'adaptation.* — Les performances d'un asservissement sont fonction de l'ensemble en boucle ouverte, formé du système à asservir et de l'organe de commande; elles sont donc déterminées par le réglage de certains coefficients, introduits volontairement dans la loi de commande (compensation), en fonction des paramètres du système à asservir, pour réaliser un compromis entre les performances souhaitées.

Mais ce compromis est illusoire lorsque le système est mal connu ou varie dans le temps. Une solution consiste à faire varier la loi de commande en fonction des paramètres du système : c'est l'adaptation. Une autre solution préfère choisir une loi de commande telle que le comportement global de l'asservissement reste sensiblement le même dans toutes les configurations du système : c'est l'*autoadaptation* passive, dont il est ici question.

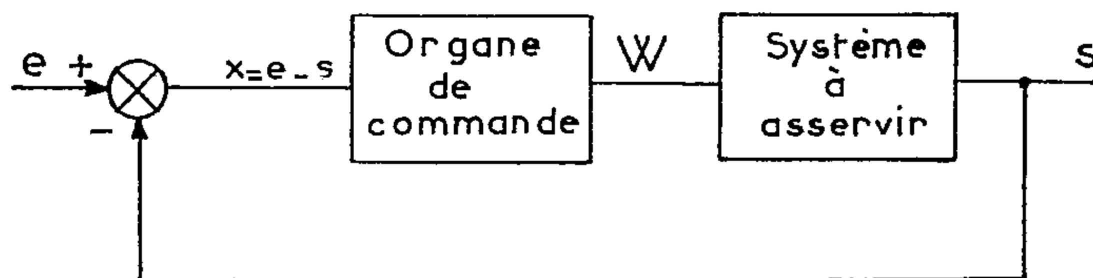


Fig. 1.

2. *Choix d'une loi de commande.* — Dans un asservissement (*fig.* 1) la loi de commande élabore, à partir du signal d'écart $x = e - s$ entre l'entrée et la sortie, un signal w de commande pour le système à asservir, suivant une relation $f(w, \dot{w}, \ldots, x, \dot{x}, \ldots) = 0$.

Si cette relation est une équation différentielle linéaire à coefficients constants, la loi est linéaire et l'asservissement possède des propriétés d'homogénéité intéressantes pour l'adaptation ([1]). Mais la compensation linéaire se heurte à des inconvénients résultant notamment de la relation de Bayard-Bode ([2]).

Pour conserver celles-là et s'affranchir de ceux-ci on peut combiner un signal linéaire et un signal non linéaire; par exemple dans la loi que nous

proposons : moduler un signal + ou — par l'écart x ou un signal linéairement lié à x, soit $w = \lambda \mid x \mid \text{sign}\,(x + k\dot{x})$ ou $w = \lambda \mid y \mid \text{sign}\,(x + k\dot{x})$ où y est défini par $y + \tau\dot{y} = x$, λ étant le gain.

3. *Principe de l'autoadaptation.* — Pour mettre en évidence le caractère adaptatif de cette loi, nous étudierons dans le plan de phase $(x, \dot{x})$ la régulation $(e = 0)$ par la loi $w = \mid x \mid \text{sign}\,(x + k\dot{x})$ d'un système du deuxième ordre défini par l'équation $\ddot{s} + 2\delta\omega\dot{s} + \omega^2 s = \text{K}w$ où les coefficients δ, ω et le gain K varient dans de larges domaines. Le plan de phase (*fig.* 2) est divisé en quatre régions, où les trajectoires sont les courbes intégrales des équations

$$\ddot{x} + 2\,\delta\omega\dot{x} + (1 + \varepsilon\lambda k)\,x = 0, \tag{1}$$

avec $\varepsilon = 1$ dans les régions 1 et 3 et $\varepsilon = -1$ dans les régions 2 et 4. A partir de conditions initiales représentées en M_0, l'évolution du système suit ces courbes intégrales avec commutations sur la droite $x + k\dot{x} = 0$.

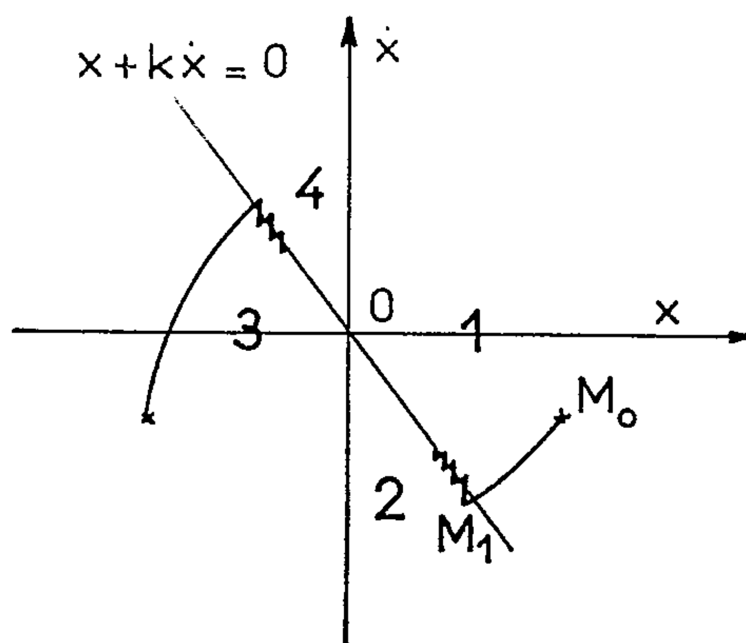


Fig. 2.

Supposons qu'en M_1 lors de la première commutation, la trajectoire tende à revenir vers la droite $x + k\dot{x} = 0$ (pente de la tangente inférieure à $-1/k$). Dans ce cas, on sait ([3]) que le mouvement réel est obtenu par commutation à haute fréquence (réticence), le point M_1 se déplaçant sur la droite $x + k\dot{x} = 0$ (régime glissant) jusqu'à arriver à l'origine; le mouvement moyen est défini par l'équation $x = x_1\, e^{-t/k}$. Dans ces conditions le comportement du système comporte deux phases : la première $(\text{M}_0\,\text{M}_1)$, régie par l'équation (1), dépend des paramètres δ, ω et K; la seconde $(\text{M}_1\,\text{O})$ ne dépend que de k. Or si le régime glissant s'établit toujours dès la première commutation, cette seconde phase est la plus longue et l'on a donc réalisé une autoadaptation excellente. Pour cela il suffit de choisir k et λ de façon à respecter la condition

$$\lambda\text{K} > 1 + \frac{1 - 2\,\delta\omega k}{\omega^2 k^2}.$$

C'est toujours possible, et d'une infinité de façons, ce qui laisse pratiquement le choix de k pour minimiser le temps de réponse et de λ pour des considérations de précision et de stabilité.

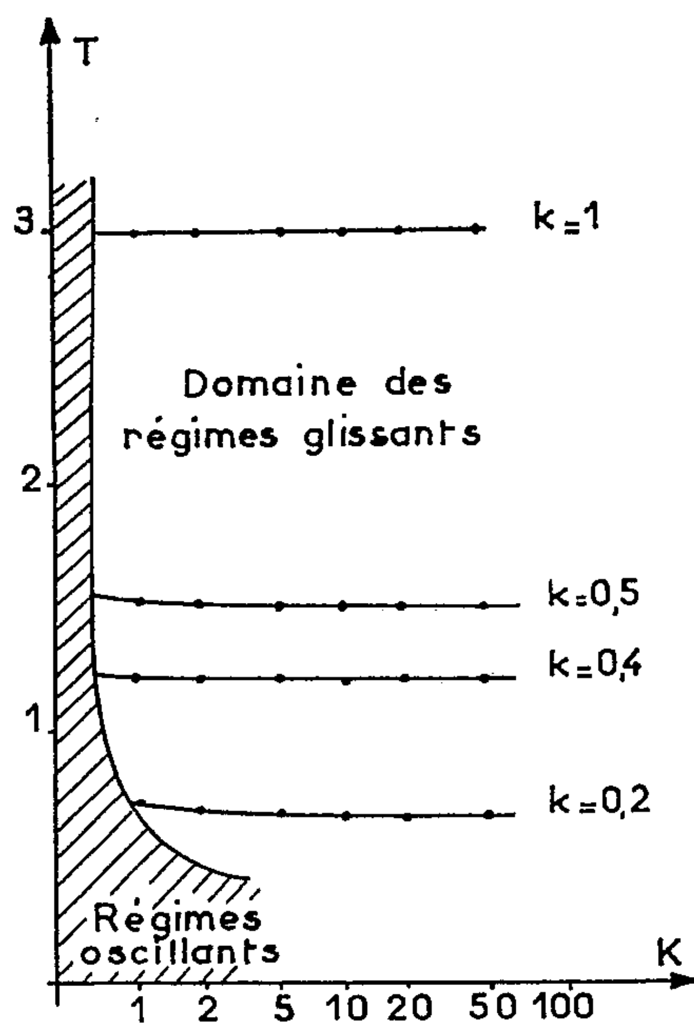


Fig. 3.

On vérifie l'autoadaptation en calculant le temps de réponse théorique à 5 % : $T = T_1 + T_2$, T_1 étant le temps de parcours de $M_0 M_1$ et T_2 le temps de retour de $M_1 O$ à 5 % près ($T_2 \# 3k$).

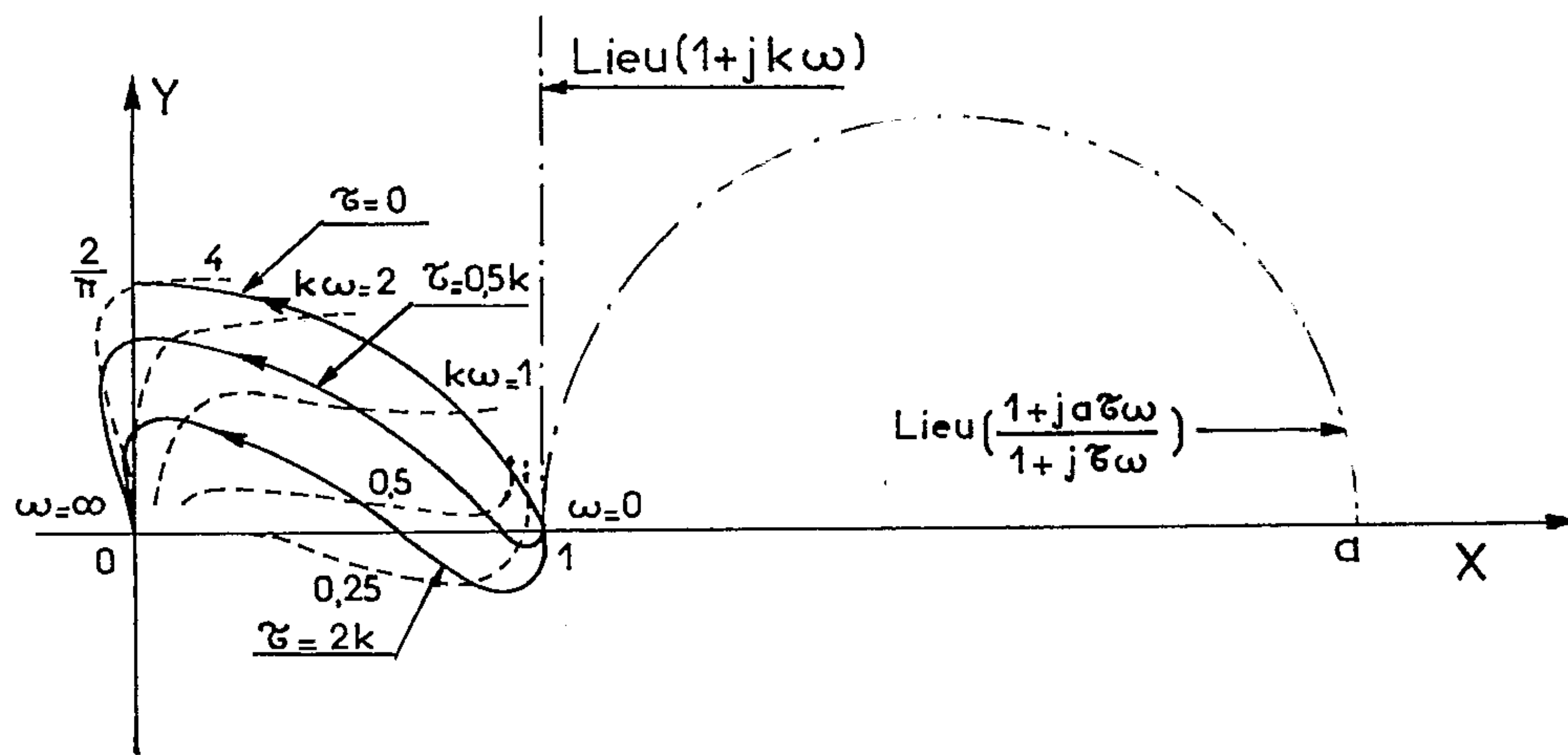


Fig. 4.

On a tracé (*fig.* 3) T en fonction de K pour divers k. On voit que lorsque K et ω varient dans de grandes proportions T reste constant et de l'ordre de $3k$ dès la condition de régime glissant obtenue, ce qu'on a ensuite vérifié par simulation.

4. *Représentation harmonique.* — On peut appliquer la méthode de Dutilh-Kochenburger ([4]) pour calculer un équivalent harmonique de ces lois. Pour une entrée $x = x_0 \sin \omega t$ le signal $\varphi = |y| \operatorname{sign}(x + k\dot{x})$ est une fonction périodique dont le premier terme de la série de Fourier s'écrit $a_1 \sin \omega t + b_1 \cos \omega t$. Le lieu de transfert équivalent ([1]) est donné par ses coordonnées $x = a_1/x_0$, $y = b_1/x_0$ dans le plan de Nyquist (*fig.* 4).

On voit nettement apparaître les deux caractères fondamentaux de cette loi : 1° l'équivalent harmonique est indépendant de l'amplitude et ne dépend que de la fréquence (homogénéité) et 2° la compensation par avance de phase est obtenue avec diminution de l'amplitude, contrairement aux réseaux correcteurs linéaires (lieux de transfert en traits mixtes).

5. *Extension.* — Nous proposons le terme de *lois pseudo-linéaires* pour ce type de lois qui combinent des termes linéaires et non linéaires; on peut en envisager de multiples formes dont nous avons montré, sur un exemple simple, les deux caractères intéressants.

(*) Séance du 4 février 1963.

([1]) GILLE, PELEGRIN et DECAULNE, *Théorie et Technique des Asservissements*, Dunod, Paris, 1956-1959.

([2]) H. BODE, *Network Analysis and Feedback Amplifier Design*, Van Nostrand, New-York, 1945.

([3]) J. FLUEGGE, LOTZ et A. A. FREDERICKSON, *Discontinuous Automatic Control*, Princeton University Press, 1953.

([4]) J. DUTILH, *Onde Électrique*, 30, 1950, p. 438-445.

(*Centre d'Études et de Recherches en Automatisme*
32, *boulevard Victor, Paris,* 15e.)

PHYSIQUE STELLAIRE. — *Étude des variations de vitesse radiale de* ζ Tauri *en* 1961-1963. Note (*) de Mme **Renée Herman** et M. **Michel Duval**, présentée par M. André Couder.

Les mesures de vitesse radiale effectuées sur les clichés de 1961-1963 donnent un axe γ beaucoup plus élevé que précédemment. On montre que cela est dû à l'enveloppe et non à l'étoile. Les variations de position de l'axe γ seraient en phase avec le rapport V/R des intensités des composantes violette et rouge de l'émission.

Nous avons rapporté dans une Note précédente [1] les variations de vitesse radiale de ζ *Tauri* correspondant aux cycles 161 et 162. Un cliché appartenant au cycle 159 donnait un point s'écartant nettement de la courbe.

Les observations de cette étoile ont été poursuivies systématiquement au télescope de 60 cm de l'Observatoire de Meudon. C'est ainsi que l'un de nous a pu mettre en évidence au mois de mars 1962, une augmentation importante de l'absorption d'enveloppe.

Ce phénomène s'est produit à une époque où le rapport V/R était très grand. Il se maintient ainsi, semble-t-il, depuis le 4 janvier 1961, avec, seulement, quelques petites variations d'intensité relative des deux composantes de l'aile violette de l'émission. Or, parmi les mesures de vitesses radiales, une série, effectuée sur les clichés pris à Ann Arbor en 1914 [2], forme un arc de courbe nettement plus élevé que les autres. Ces mesures correspondent à une époque où V/R était de l'ordre de 3. Elles étaient considérées en général comme erratiques. Nous avons donc mesuré les vitesses sur les différents clichés pris à grande dispersion (9,7 Å/mm), sur plaques II*a*-O chauffées au spectrographe coudé du télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute Provence, depuis le mois de septembre 1961. Le tableau I donne la liste des clichés et les vitesses correspondantes des

Tableau I.

Cliché.	Date.	Jour Jul.	Phase.	$V(H_\gamma H_\delta H_\varepsilon)$ (km/s).	$V(H_9 H_{10} H_{11})$ (km/s).	V_1 (km/s).	*n*.
W 1009...	2 sept. 1961	2 437 545,1	163,954	+51,3	+50,2+	52,3	18
1052...	23 » »	566,1	164,112	74,1	93,0	92,6	13
1107...	19 nov. »	623,9	164,547	71,6	78,0	75,8	21
1125... 1126...	28 » »	632,1	164,608	68,8	72,7	86,0	21
1217...	23 janv. 1962	688,9	165,036	65,7	74,0	76,9	21
1289...	9 fév. »	705,9	165,164	79,9	86,4	93,1	20
1311...	13 » »	709,8	165,193	83,9	87,9	92,2	18
1374...	25 mars »	750,0	165,497	60,1	62,0	64,3	22
1741...	19 nov. »	987,1	167,279	93,9	98,9	95,5	26
1768...	7 janv. 1963	8 037,7	167,660	71,7	70,3	72,4	25

V_1 est la moyenne des *n* raies Balmer mesurables. La raie λ 3 889 n'a pas été retenue : elle est fortement perturbée par la raie d'hélium voisine.

centres Balmer, faites à l'aide de notre microscope muni d'un dispositif électronique, réalisé par P. Felenbok, qui permet des pointés plus aisés et plus précis. Ces vitesses sont portées sur la figure 1. On a représenté

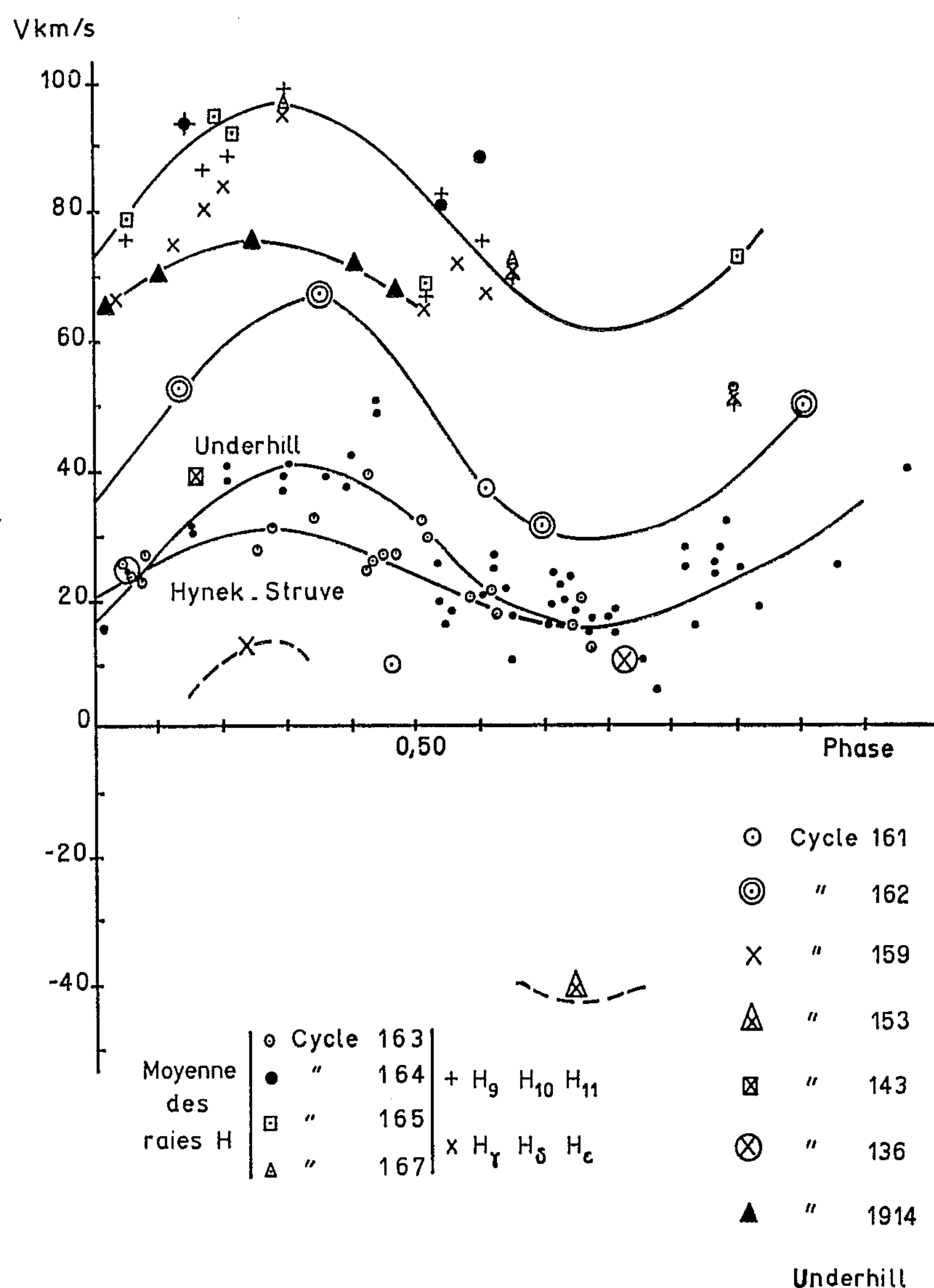


Fig. 1.

également sur cette figure la courbe correspondant au cycle 137 de 1951-1952, obtenue par Miss Underhill ([3]), et la courbe correspondant au cycle 107 suivant Hynek et Struve ([4]). On voit que la courbe actuelle correspond à des vitesses beaucoup plus grandes mais reste parallèle aux deux autres. Elle se place encore plus haut que la courbe de 1914 alors que notre courbe pour 1960-1961 se place dans une position intermédiaire. La courbe représentant la moyenne des raies Balmer a un axe situé à 77 km/s

alors que ceux des courbes de Miss Underhill et Hynek et Struve se trouvent vers 24 km/s. La différence est de 53 km/s.

Cette différence est due au fait qu'on mesure les raies Balmer de l'enveloppe et non celles de la photosphère. Or, l'enveloppe peut avoir des mouvements importants par rapport à l'étoile sous-jacente, ce qu'on peut voir sur la figure 2. Sur cette figure, qui représente le contour de la raie H 10 du cliché W 1741, on voit que la raie d'enveloppe est déplacée de + 50 km/s par rapport à la raie stellaire. Cette mesure n'est pas très précise, elle fournit un ordre de grandeur qui est en bon accord avec les différences de vitesse correspondant aux axes γ.

TABLEAU II.

Cliché.	Date.	Jour Jul.	Phase.	VH_γ, H_δ (km/s).
X 99.........	15 déc. 1959	2 436 918,0	159,235	+11
Pα 6962.........	17 oct. 1951	33 937,7	136,812	12
Pα 9196.........	8 fév. 1954	34 782,0	143,165	40
Pα 11540.........	14 déc. 1957	36 188,8	153,749	−40

Les clichés Pα ont été prêtés par le Docteur A. Slettebak.

Ceci étant, nous avons recherché s'il n'existait pas de déplacements analogues vers le bas, lorsque l'émission rouge est beaucoup plus intense que l'émission violette, avec une forte absorption d'enveloppe. C'est justement le cas du cliché X 99 et du spectre Pα 11540 pris à l'Observatoire Perkins et prêté par A. Slettebak. Le tableau II donne les résultats relatifs à ces clichés. On voit, sur la figure 1, que les points relatifs à ces clichés

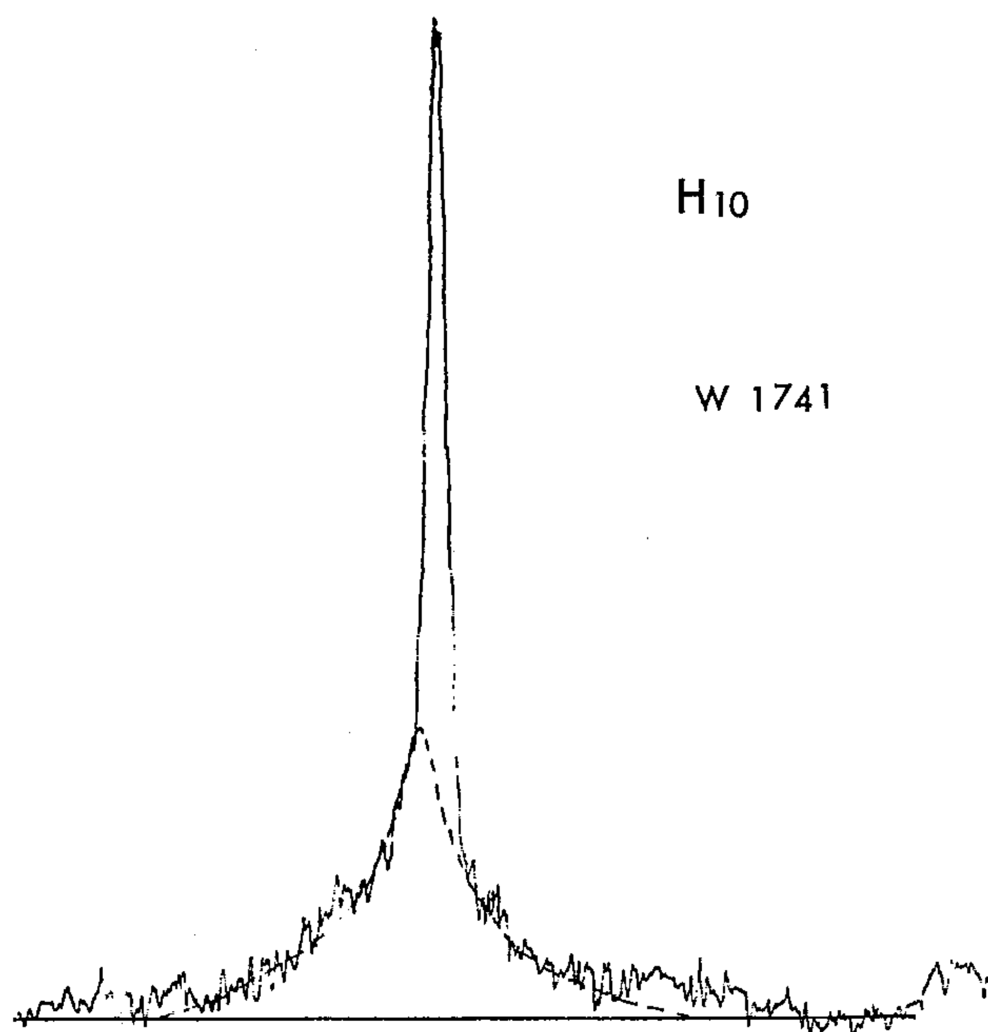


Fig. 2.

se placent très bas. L'examen de l'enregistrement microphotométrique du cliché X 99 permet d'évaluer une vitesse d'expansion de l'enveloppe de l'ordre de 30 km/s. Ces deux clichés correspondent à des cycles très différents et il est probable que la vitesse d'expansion était encore plus grande en 1957 qu'en 1959, de 10 km/s environ. Des valeurs données par Mme Hack pour la période 1958-1959 indiquent des vitesses d'expansion encore plus grandes [5].

Un autre point important que nous avons pu mettre en évidence est la présence à certaines époques d'une importante progression Balmer, observée surtout dans la branche ascendante de la courbe de vitesse. Ce fait demande à être confirmé.

D'après ces résultats, il semblerait que la vitesse correspondant à l'axe moyen varie en phase avec le rapport V/R dont la période serait, d'après Mlle Lacoarret [6], de l'ordre de 6 ans. En outre, après ces observations, il semble difficile d'invoquer la présence d'un troisième corps pour expliquer les variations de l'axe γ, comme l'avait suggéré Miss Losh, puisque, seule, l'enveloppe serait responsable de ces déplacements. Il ne nous a malheureusement pas été possible de mesurer les vitesses correspondant aux raies He I qui sont, non seulement très difficiles à mesurer, mais encore, fortement perturbées par des raies métalliques, ce qui expliquerait leurs variations en phase trouvée par certains auteurs. Nous proposons ici un schéma temporaire, des conclusions valables ne pouvant être obtenues qu'après d'autres séries de mesures portant au moins sur un cycle de V/R.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) Mme R. HERMAN et M. M. DUVAL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2994.

(2) Miss H. M. LOSH, *Publications of the Observatory of the University of Michigan*, 4, 1932, p. 1.

(3) Miss A. B. UNDERHILL, *Publications of the Dominion Astrophysical Observatory*, 9, 1952, p. 219.

(4) J. A. HYNEK et O. STRUVE, *Astrophysl J.*, 96, 1942, p. 425.

(5) A. GÖKGÖZ, M. HACK et I. MENDIR, *Memor. della Socie. Astro. Ital.*, 33, 1962, p. 3.

(6) Communication privée.

(Observatoires de Paris-Meudon et de Haute Provence.)

ASTRONOMIE INSTRUMENTALE. — *Un modulateur de lumière polarisée pour polarimètre photoélectrique.* Note (*) de M. **Audouin Dollfus**, présentée par M. André Lallemand.

L'analyse de la polarisation de la lumière du Soleil ou de sources très brillantes autorise une précision très supérieure à quelques dix millièmes ([1]). Il faut alors recourir aux techniques photoélectriques et pouvoir déceler seulement la faible composante polarisée de la lumière, par modification alternée de son intensité ou de sa direction de vibration, sans modulation de plus de quelques cent millièmes de la partie non polarisée du flux, pourtant près d'un million de fois plus intense.

Le *modulateur de lumière polarisée* constitué par une lame tournante demi-onde pour λ_0 suivie d'un polariseur fixe [([2]), ([3])] donne une variation du flux polarisé en $\sin^2 4\omega t$; la modulation vaut seulement $4/\pi^2$ fois l'intensité disponible, l'amplificateur sélectif restitue les fluctuations du courant photoélectrique total dans le rapport $8/\pi^2$ et le rendement final n'est que $(4/\pi^2)/(8/\pi^2) = 0{,}5$. Les fluctuations varient selon la racine carrée du flux et ce modulateur imparfait donne la sensibilité qui permettrait d'atteindre un flux lumineux quatre fois plus faible. Pour les longueurs d'onde λ différentes de λ_0 le rendement s'abaisse encore comme $\sin^2 [(\pi/2)\,(\lambda_0/\lambda)]$.

En 1949, B. H. Billings étudia un modulateur constitué par un cristal de phosphate d'ammonium (ADP) soumis à un courant alternatif. La biréfringence électrooptique, engendrée par un courant sinusoïdal écrêté, alternativement égale à 0 et $\lambda/2$, dévie la vibration lumineuse incidente brusquement et périodiquement de 90°. La modulation serait donc à peu près parfaite si la qualité insuffisante de l'extinction ne limitait le rendement aux environs de 0,7 ([4]).

En 1948, B. Lyot ([5]) décrivit un modulateur dans lequel le faisceau traverse normalement la périphérie d'un disque demi-onde transparent tournant dans son plan. L'une des moitiés de ce disque est recouverte d'une autre demi-onde avec axe optique à 67°5 de la précédente, l'autre moitié étant associée à une lame avec l'axe à 112°5. La lumière polarisée incidente est déviée alternativement et brusquement de + 45° et de — 45° à chaque demi-tour. Cependant, la modulation parasite dépasse généralement le 1/10 000e de l'intensité du flux incident, elle a même fréquence que la modulation à déceler, créant des fluctuations ou des variations du zéro qui limitent le seuil de polarisation décelable aux environs de 5/100 000e ([6]).

Dans le polarimètre photoélectrique décrit en 1958 ([7]), j'avais utilisé le modulateur de Lyot en filtrant électriquement le terme fondamental de la modulation parasite, et décomposant celle-ci en deux vibrations

orthogonales en phase et quadranture de phase avec le redresseur synchrone; j'annulais la première composante à l'aide d'une lame de verre inclinée dans le faisceau et compensais la dernière en créant des défauts artificiels sur les faces du modulateur. Je pus mesurer de la sorte des proportions de lumière polarisée de 1/100 000e et comparer entre elles des polarisations encore plus faibles ([7]). Mais les réglages restaient délicats derrière une lunette astronomique.

Nouveau modulateur. — Depuis juillet 1958, j'utilise un nouveau modulateur reposant sur l'expérience suivante : la lumière polarisée traverse deux lames quart d'onde dont les axes sont à $+45^o$ et -45° de la direction de la vibration incidente. Au sortir de la première lame, la vibration rectiligne incidente devient circulaire, puis elle devient à nouveau rectiligne à la sortie du second quart d'onde. Si l'on introduit entre les deux lames une demi-onde, la vibration circulaire change de sens, reste rectiligne après traversée de la dernière quart d'onde, mais tournée exactement de 90°. Le phénomène ne dépend pas de l'orientation de la demi-onde interposée. J'obtiens donc le modulateur en découpant la lame demi-onde en ailettes, les intervalles ajourés étant exactement égaux aux espaces conservés. Cette lame est collée au baume du Canada entre deux disques de verre; elle est actionnée par un petit moteur et traversée par le faisceau de lumière au voisinage de sa périphérie. Le disque contient n ailettes demi-onde et n intervalles équidistants (généralement $n = 4$). Le plan de polarisation est dévié alternativement et brusquement de 90°, n fois par tour. Après traversée d'un analyseur, la transmission alternativement totale et nulle donne un rendement de modulation très voisin de l'unité. La partie non polarisée de la lumière traverse au contraire ce dispositif sans altérations périodiques nuisibles, car le dichroïsme résiduel, les irrégularités de découpage ou de biréfringence des ailettes, les défauts prismatiques des collages, les poussières déposées sur les surfaces tournantes et les reflets entre interfaces modulent le flux à une fréquence n fois plus faible; le courant photoélectrique délivré attaque l'amplificateur sélectif associé aux cellules. De même, les vibrations, le champ alterné et les impulsions électriques introduites par le moteur n'agissent sur l'amplificateur que par les harmoniques élevées. Substitué au modulateur de Lyot dans le polarimètre que j'ai décrit en 1958 [([7]), ([8])], ce dispositif m'a permis de mesurer au laboratoire, sur des flux voisins de 10^{-3} lm et en 1 s d'intégration, des proportions de lumière polarisée aussi faibles que 5.10^{-6}. A l'aide d'un fluxmètre intégrant le signal, j'ai pu déceler des variations de polarisation de 10^{-6} seulement. Associé à une lunette astronomique convenable ([9]), il donne sur le Soleil des mesures directes avec une sensibilité voisine de 10^{-5}.

Combinaison achromatique. — Lorsque la longueur d'onde s'écarte notablement de la valeur λ_0 pour laquelle les lames sont demi-onde et quart d'onde, la qualité de l'extinction est altérée. Voici un procédé qui

permet à un même modulateur de conserver un rendement supérieur à 0,8, dans un intervalle de longueur d'onde étendu de $\lambda_0/\lambda = 1/2$ à $\lambda_0/\lambda = 3/2$. Les lames quart d'onde sont remplacées par l'association d'une demi-onde et d'un quart d'onde, donnant la combinaison achromatique dont j'ai fait usage en 1952 ([10]). La lame demi-onde est remplacée par l'association de deux quart d'onde à axes parallèles séparés par une demi-onde avec axes à 45° des précédents.

Applications à l'observation astronomique. — J'ai utilisé le modulateur à ailettes demi-onde pour mesurer la polarisation de la lumière photosphérique au bord solaire ([11]), les champs magnétiques radiaux autour des taches ([8]), observer régulièrement la couronne sans coronographe ([12]), mesurer le diamètre de Mercure. Il m'a permis de mesurer la teneur en eau de l'atmosphère de Mars et de Vénus, et de déterminer, en ballon libre, l'eau contenue dans la stratosphère ([13]). J'utilise également ce modulateur pour étudier la polarisation de la lumière des astéroïdes, des satellites et des planètes. De tels modulateurs employés avec la technique du spectrophotomètre polarisant de Lyot nous donneront la mesure précise des vitesses radiales et des champs magnétiques dans la photosphère solaire, l'enregistrement photoélectrique de plusieurs émissions monochromatiques de la couronne, et peut-être même la détection de certaines d'entre elles devant le disque solaire.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) A. Dollfus, *Polarization Studies of Planets. The Solar System*, t. III, G. P. Kuiper, éditeur, University Chicago Press, 1961.

(2) Y. Ohman, *Stockholm Obs. Medd.*, 55, 1944.

(3) B. Lyot, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 25.

(4) B. H. Billings, *J. Opt. Soc. Amer.*, 39, 1949, p. 797.

(5) B. Lyot, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 137.

(6) Lyot essaya, en 1950, un nouveau dispositif constitué par une lame de verre d'environ 10 mm d'épaisseur rendue périodiquement biréfringente demi-onde par compression à l'aide d'un levier actionné par une came. Le rendement était voisin de l'unité et les défauts optiques négligeables, mais les vibrations synchrones auraient gêné l'emploi de ce modulateur sur une lunette équatoriale.

(7) A. Dollfus, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2345.

(8) J.-L. Leroy, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1962 et *Ann. Astroph.*

(9) A. Dollfus, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3590.

(10) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1477.

(11) A. Dollfus et J.-L. Leroy, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 665.

(12) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2273.

(13) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2602.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

ASTRONOMIE STELLAIRE. — *Étude des vitesses radiales des étoiles jeunes dans la direction opposée au centre de la Galaxie.* Note (*) de M. **Marcel Bonneau**, présentée par M. André Lallemand.

La distribution des vitesses radiales des étoiles jeunes au voisinage de la direction opposée au centre de la galaxie ne peut être convenablement représentée par la seule considération de la rotation galactique différentielle. L'introduction d'un terme linéaire, fonction de la distance, semble nécessaire.

Cette Note a pour objet l'exposé des premiers résultats d'une étude portant sur les vitesses radiales des étoiles de type spectral O et B et des supergéantes de type AO, A 1, A 2, en fonction de leur distance au Soleil. Cette étude a été provisoirement limitée aux étoiles dont la longitude l^{II} est comprise entre 135 et 225° et dont la latitude b^{II} est comprise entre — 15 et + 15° (nouveau système). Les données nécessaires à cette étude ont été empruntées à diverses sources dont nous ne citerons ici que les plus importantes.

Les *vitesses radiales* proviennent, pour la plupart des étoiles, du *General Catalogue of Stellar Radial Velocities de Wilson* et des dernières listes publiées par l'Observatoire de Haute Provence sous la direction de Ch. Fehrenbach. La vitesse radiale conclue d'une étoile figurant dans plusieurs listes a été calculée en formant la moyenne pondérée des diverses déterminations. L'échelle des poids a été choisie de façon que le poids 3 corresponde aux qualités *a* et *b* du Wilson le poids 2, à la qualité *c* et le poids 1 à la qualité *d*.

La classification de Morgan-Keenan et la photométrie ont été empruntées principalement aux catalogues publiés par W. W. Morgan, A. D. Code et A. E. Whitford (1), par W. A. Hiltner (2) et, pour la photométrie seulement, au catalogue de J. Stebbins, C. M. Huffer et A. E. Whitford (3). Les indices de couleur C_1 de ces auteurs ont été exprimés dans le système U. B. V. en utilisant la relation

$$B - V = 2,07 C_1 + 0,30.$$

La distance r, exprimée en parsecs, a été évaluée à l'aide de la relation

$$5 \log r = m - M - 3,0 E + 5,$$

dans laquelle m est la magnitude apparente visuelle, M la magnitude absolue visuelle et E l'excès de couleur dans le système U. B. V.. La magnitude absolue a été déduite de la classification MK en utilisant une nouvelle calibration inédite de A. Blaauw (4) ou, pour quelques étoiles, de l'intensité de la raie H_γ d'après une relation établie par H. L. Johnson et B. Iriarte (5).

Les vitesses radiales ont été corrigées de l'effet du mouvement du Soleil ($S_0 = 18,6$ km.s^{-1}, $l_0^{II} = 54°5$, $b_0^{II} = +22°2$) et de la rotation galactique différentielle en adoptant pour la constante A de Oort la valeur 17,5 km.s^{-1}.kpc^{-1}. Cette valeur est en accord avec les récentes déterminations de M. W. Feast et A. D. Thackeray (étoiles O et B) [6] et de Th. Walraven, A. B. Muller et P. Th. Oosterhoff (céphéides) [7].

Les trois diagrammes de la figure 1 montrent la variation des vitesses radiales R_c ainsi corrigées en fonction de la distance r pour trois régions limitées par les longitudes 135 et 165° (région I), 165 et 195° (région II) et 195 et 225° (région III). On constate que, d'une façon générale, les vitesses R_c décroissent quand r croît. Sauf pour la région I, les moyennes effectuées de 500 en 500 pc sont toutes négatives à partir de 1 000 pc. On constate aussi, particulièrement sur le diagramme de la région I, que la dispersion des vitesses croît avec la distance. Cela est dû, en partie tout au moins, à l'imprécision des modules de distance qui entraîne, pour les grandes distances, une erreur considérable sur l'évaluation de la rotation différentielle. Cette remarque s'applique particulièrement aux étoiles lointaines de la région I dont l'excès de couleur par rapport aux étoiles de direction voisine, semble nettement sous-estimé. En conséquence, les étoiles dont la distance est supérieure à 3 kpc ont été provisoirement éliminées des calculs qui vont suivre.

L'estimation du taux de variation des vitesses R_c en fonction de la distance r semble possible par une loi simple de la forme

$$R_c = Kr + k + \rho,$$

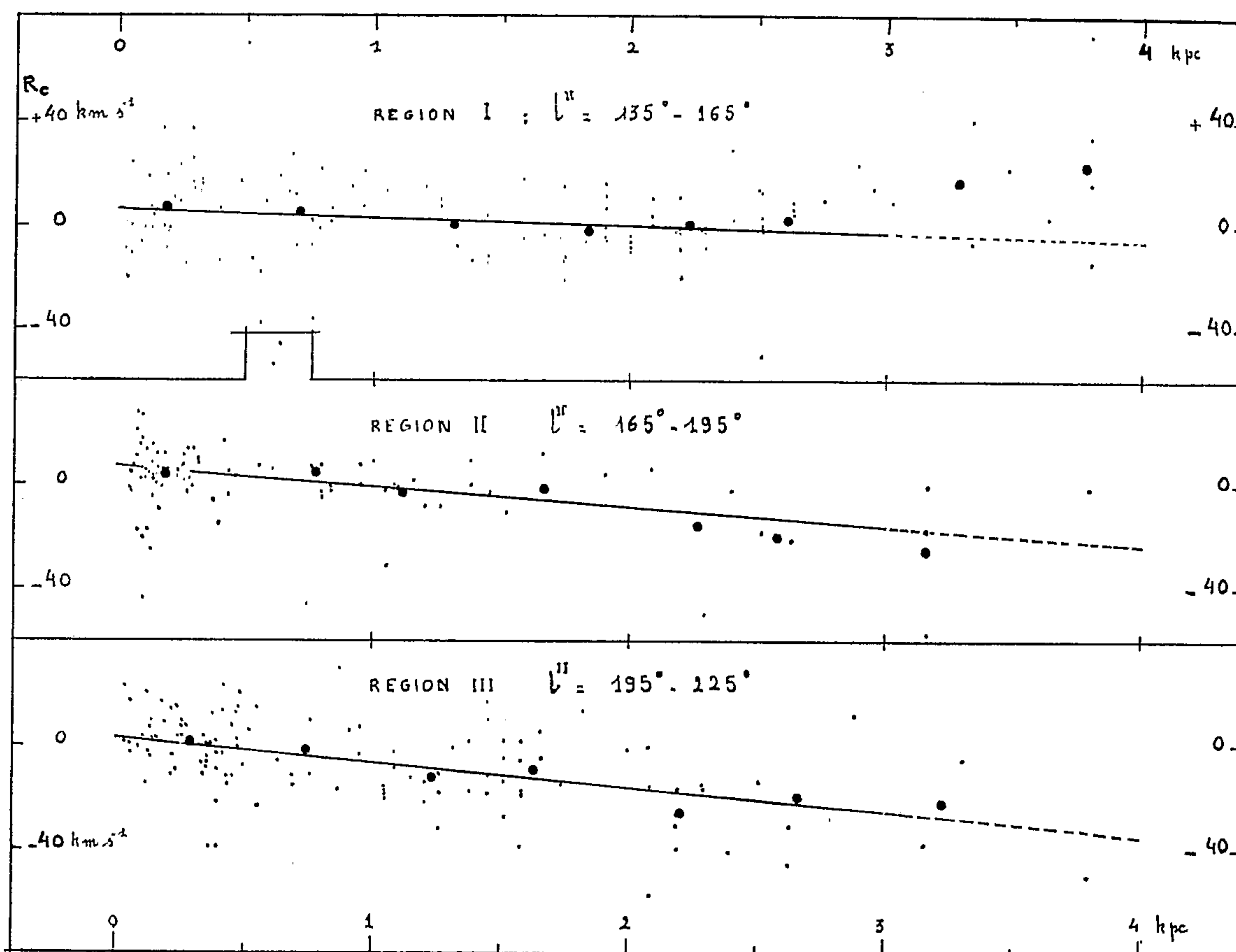
la quantité ρ paraissant alors avoir le caractère d'un résidu aléatoire (vitesse radiale résiduelle). Les estimations des paramètres K et k par la méthode des moindres carrés sont inscrites dans la troisième colonne du tableau I.

TABLEAU I.

K et son erreur-type en km.s^{-1}-kpc^{-1}.
k et son erreur-type en km.s^{-1}.
Écart-type de ρ en km.s^{-1}.

Région et limites en l^{II}.	Nombre d'étoiles.	A = 17,5.		Solution I. A = 14,0 ± 0,8.		Solution II. A = 12,8 ± 0,8.	
I. 135-165°......	106	K = − 3,0 ±	1,7	K = − 6,4 ±	1,7	K = − 7,5 ±	1,7
		k = + 6,2	2,6	k = + 6,0	2,6	k = + 6,0	2,6
		σ = 15,7		σ = 15,8		σ = 15,8	
II. 165-195°......	86	K = − 6,8	2,4	K = − 6,5	2,4	K = − 6,3	2,4
		k = + 5,8	2,2	k = + 5,7	2,1	k = + 5,5	2,1
		σ = 14,6		σ = 14,2		σ = 14,1	
III. 195-225°......	117	K = − 9,5	1,8	K = − 6,6	1,9	K = − 5,6	2,0
		k = + 2,6	2,1	k = + 2,6	2,1	k = + 2,6	2,1
		σ = 14,2		σ = 14,2		σ = 14,2	
Solution générale........	309	K = − 5,2	1,1	K = − 6,4	1,1	K = − 6,7	1,1
		k = + 3,9	1,4	k = + 4,5	1,3	k = + 4,7	1,3
		σ = 15,4		σ = 14,8		σ = 14,7	

La comparaison des valeurs de k et de leurs erreurs-types justifie l'introduction de ce paramètre. Les déterminations de K et k dépendent évidemment du choix de la valeur de A, mais il faut noter qu'une valeur de A choisie de façon à annuler K dans la région I, par exemple, l'amplifiera nécessairement dans la région III et inversement. Quoi qu'il en soit, la valeur choisie pour A est arbitraire et il paraît préférable de la déterminer en faisant seulement appel aux données réunies pour cette étude. On peut alors procéder de deux façons différentes.



Vitesses radiales corrigées de l'effet du mouvement du Soleil et de la rotation galactique différentielle ($A = 17,5\ \mathrm{km.s^{-1}.kpc^{-1}}$) en fonction de la distance au Soleil. Les petits cercles représentent les moyennes effectuées par tranche de 500 pc.

Première méthode. — On détermine d'abord A, indépendamment de k et K, en adoptant provisoirement pour exprimer les vitesses résiduelles des étoiles le schéma classique : $\rho = R' - Ar \sin 2\, l^{II}$. ($R'$ étant la vitesse radiale corrigée seulement de l'effet du mouvement du Soleil), puis, A étant connu, on estime K et k comme précédemment.

Deuxième méthode. — On détermine simultanément les trois constantes en adoptant pour exprimer les vitesses radiales résiduelles l'expression

$$\rho = R' - Ar \sin 2\, l^{II} - Kr - k,$$

les valeurs trouvées par ces deux méthodes sont inscrites dans les quatrième et cinquième colonnes du tableau I. Ces solutions ne diffèrent pas significativement l'une de l'autre (elles seraient identiques si la répartition spatiale des étoiles était parfaitement symétrique par rapport à la direction $l^{\text{II}} = 180^{\circ}$). Dans l'état actuel de nos recherches, il ne paraît pas possible de faire un choix entre ces deux solutions.

Cette étude sera étendue à d'autres régions et une interprétation sera alors proposée.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) W. W. Morgan, A. D. Code et A. E. Whitford, *Ap. J.*, Supp., 2, 1956, p. 41.
(2) W. A. Hiltner, *Ap. J.*, Supp., 2, 1956, p. 389.
(3) J. Stebbins, C. M. Huffert et A. E. Whitford, *Ap. J.*, 91, 1940, p. 20.
(4) A. Blaauw, Communication privée.
(5) H. L. Johnson et B. Iriarte, *Bull. Lowell Obs.*, 4, 1958, p. 47.
(6) M. W. Feast et A. D. Thackeray, *M. N. R. A. S.*, 118, 1958, p. 125.
(7) Th. Walraven, A. B. Muller et P. Th. Oosterhoff, *B. A. N.*, 14, 1958, p. 81.

(*Laboratoire Astronomique Kapteyn, Groningue* et *Observatoire de Besançon.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Détermination de la structure des taches solaires à partir des ailes des raies d'absorption fortes.* Note (*) de M. **Frans Van't Veer**, présentée par M. André Lallemand.

Description d'une nouvelle méthode pour déterminer le modèle de l'ombre des taches solaires en utilisant l'intensité de l'aile des raies d'absorption fortes.

Introduction. — Peu d'indications précises existent sur la structure physique des taches solaires. Les méthodes de recherches utilisées le plus fréquemment jusqu'ici concernent l'étude du fond continu et de la courbe de croissance, établis au moyen du spectre des taches solaires. Par ces méthodes, il a été possible d'obtenir notamment la température effective, ainsi que la température d'excitation et la pression électronique, dans la couche moyenne de formation des raies d'absorption. La connaissance de la variation de la température et de la pression, en fonction de la profondeur dans la tache, c'est-à-dire du modèle, est néanmoins très imprécise. Ceci est dû au fait que la détermination du modèle exige des observations du fond continu pour des taches se trouvant à des positions différentes sur le disque solaire pour déterminer l'assombrissement centre-bord du rayonnement monochromatique. Or de telles observations, quoique possibles et souvent entreprises, sont rendues difficiles par la présence d'un important rayonnement parasite provenant de la photosphère solaire. Cette diffusion de rayonnement photosphérique a lieu principalement dans l'atmosphère terrestre et augmente lorsque la surface apparente de la tache est plus petite. Or elle subit également une variation centre-bord à cause du raccourcissement des taches, dû à un effet de perspective près du bord. La seule manière de tenir compte du rayonnement diffusé est d'estimer une correction, en utilisant un paramètre de diffusion, et de réduire ainsi les mesures d'une certaine quantité de lumière diffusée. Le fait que ces corrections, difficiles à estimer, sont du même ordre que la lumière propre de la tache, montre l'imprécision de ce procédé inévitable. En outre, il existe un deuxième effet important, négligé jusqu'ici, celui de la transparence des couches superficielles des taches. Cette transparence est la cause que, pour les taches près du bord, le rayonnement reçu par l'observateur, sortant alors obliquement, ne provient pas uniquement de l'ombre mais également de la pénombre qui devient facilement visible à travers l'ombre. Cela constitue donc une deuxième influence également fonction de la distance au centre du disque. Son effet est certainement très important, mais impossible à connaître quantitativement par manque de connaissances sur l'état physique des couches extérieures de l'ombre et de la pénombre.

Ces difficultés nous ont amené à développer une nouvelle méthode de recherches pour étudier l'ombre de la tache. Cette méthode dont il est

question dans la présente Note utilise le profil dans les ailes des raies d'absorption fortes.

L'intensité des ailes des raies d'absorption fortes. — Dans les ailes des raies d'absorption fortes, on peut admettre un profil d'amortissement décrit par la formule bien connue [1]

$$I_\lambda = I_0 - I_\lambda \frac{c}{(\Delta\lambda)^2}, \tag{1}$$

où le paramètre c, représentant ce que nous appellerons par la suite l'intensité de l'aile, peut être déterminé, pour une raie donnée, en mesurant la pente de la droite obtenue en portant I_λ en fonction de $I_\lambda/(\Delta\lambda)^2$; I_0 = intensité du fond continu; I_λ = intensité dans la raie.

Une expression théorique pour c peut être obtenue au moyen de la théorie de la formation des raies d'absorption. Nous avons, en effet, pour le cas d'absorption faible (extrémité de l'aile)

$$r_\lambda = \frac{I_0 - I_\lambda}{I_0} = \int_0^\infty \frac{\varkappa_\lambda}{\varkappa} g(\tau, \mu)\, d\tau, \tag{2}$$

où $\varkappa_\lambda$ représente le coefficient d'absorption dans la raie et $\varkappa$ celui du fond continu à la longueur d'onde de la raie, $g(\tau, \mu)$ étant la fonction de poids.

Pour l'extrémité de l'aile, la formule (1) s'écrit

$$r_\lambda = \frac{c}{(\Delta\lambda)^2}, \tag{3}$$

d'où l'expression pour c :

$$c = Kf \int_0^\infty \frac{N\gamma}{\varkappa} g(\tau, \mu)\, d\tau. \tag{4}$$

Pour obtenir la formule (4), nous avons utilisé la formule

$$\varkappa_\lambda = \frac{1}{4\pi} \frac{e^2}{mc^3} \frac{\lambda^4}{(\Delta\lambda)^2} Nf\gamma = KNf\gamma \frac{1}{(\Delta\lambda)^2}, \tag{5}$$

valable également pour l'aile des raies d'absorption fortes.

La signification des symboles est la suivante :

τ, profondeur optique du fond continu;
μ, cos θ, l'angle de visée;
f, force d'oscillateur;
γ, constante d'amortissement;
N, nombre d'atomes dans l'état inférieur de la transition provoquant la raie;
$\Delta\lambda$, distance au centre de la raie.

Pour une raie donnée, nous pouvons donc calculer c avec l'aide de la formule (4) à partir d'un modèle de la tache, les termes intervenant étant tous des fonctions connues de la température, de la pression gazeuse et de la pression électronique que nous avons décrites en détail ailleurs [2]. D'autre part, nous pouvons comparer les résultats de ces calculs avec

ceux déduits des observations. Inversement, nous avons les moyens de déduire ou de vérifier certaines propriétés de l'atmosphère des taches solaires en nous basant uniquement sur des observations de l'aile du profil de quelques raies fortes dans un certain nombre de taches. Pour la solution de ce problème inverse, c'est-à-dire la détermination d'un modèle d'une tache solaire à partir des observations, nous serons obligés d'introduire quelques hypothèses pour réduire le nombre d'inconnues intervenant dans le problème :

1° Nous considérons deux taches de la même forme et même grandeur comme identiques;

2° Nous supposons

$$\frac{d\theta}{d\log\tau} \quad \left(\theta = \frac{5\,040}{T}\right) \quad \text{et} \quad \frac{d\log P}{d\log\tau}$$

comme des constantes dans l'atmosphère d'une tache ($\tau = \tau_{5000}$).

La première hypothèse nous permet de déduire des modèles pour une série de taches type qui diffèrent seulement par l'aire de leur ombre; les taches étudiées par nous ayant toutes une forme circulaire.

La deuxième hypothèse admet que θ et $\log P$ sont des fonctions linéaires de $\log\tau$, comme on le trouve approximativement pour les modèles des atmosphères stellaires. Ainsi le modèle de notre tache sera entièrement caractérisé par les paramètres suivants :

$$\frac{d\theta}{d\log\tau}, \quad \frac{d\log P}{d\log\tau}, \quad \theta(\tau_0) \quad \text{et} \quad \log P(\tau_0),$$

τ_0 étant un niveau quelconque dans l'atmosphère de la tache. La pression électronique est calculée à partir de θ et P en utilisant les abondances solaires.

Dans une Note suivante, nous décrirons les résultats obtenus à partir des raies Mg I 5184 et Na D_2 pour un certain nombre de taches de grandeur très différente.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) M. MINNAERT, *Z. Astr.*, 10, 1935, p. 40.

(2) F. VAN'T VEER, *Z. Astr.*, 52, 1961, p. 165.

(*Institut d'Astrophysique de Paris.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Abondance des principaux métaux dans l'atmosphère de l'étoile à raies métalliques* 63 Tau. Note (*) de Mme **Claude Van't Veer-Menneret**, présentée par M. André Lallemand.

Une détermination empirique de la température effective conduit à une surabondance des principaux métaux lourds, par rapport au Soleil, particulièrement importante en ce qui concerne les terres rares.

La classification de l'étoile à raies métalliques (en abrégé Am) 63 *Tauri* dans le système de Yerkes [1] conduit aux trois types correspondant aux trois critères fondamentaux utilisés :

— raie K de Ca II : A 1;

— raies d'hydrogène : F 0;

— raies métalliques : F 5 IV; F 0 II, III.

Elle a été classée également dans le système à trois paramètres λ_1, D, Φ_b, de l'Institut d'Astrophysique de Paris [2].

Pour 63 *Tauri*, on a [3]

$$\lambda_1 = 3\,778\,\text{Å}, \qquad D = 1{,}324 \qquad \Phi_b = 1{,}99.$$

Ces trois valeurs placent l'étoile en dehors des étoiles normales.

D'autre part, à l'aide de spectres à grande dispersion (4,4 et 10,4 Å/mm), et par une méthode analogue à celle décrite par A-M. Rozis-Saulgeot [4], on a corrigé le fond continu des effets de la faible résolution utilisée. Les nouvelles valeurs de Φ_b et D obtenues :

$$\Phi'_b = 1{,}50, \qquad D' = 0{,}38$$

ramènent l'étoile parmi les étoiles normales de type A 7-A 8, pour lesquelles les corrections dues à l'influence des raies n'ont pas été déterminées ici, mais sont probablement assez faibles [5].

Ces deux paramètres sont de bons critères de température, surtout la discontinuité de Balmer D qui n'est pas affectée par le rougissement interstellaire. Ils sont calculables à partir d'un modèle théorique d'atmosphère stellaire, de température effective et gravité données. Des modèles, en équilibre radiatif, ont été construits, le flux continu calculé, ainsi que les valeurs correspondantes de D et Φ_b. L'un d'eux se trouve être en très bon accord avec les mesures corrigées, il a donc été choisi comme représentatif de l'atmosphère de 63 *Tauri*.

Les paramètres le définissant sont les suivants :

$$T_{\text{eff}} = 7\,760\,^{\circ}\text{K}, \qquad \log g = 4{,}4;$$
$$\Phi_b = 1{,}43, \qquad D = 0{,}37.$$

T_{eff}, température effective; g, gravité à la surface.

Cet accord nous permet d'admettre que la température effective de 63 *Tauri* est celle du modèle choisi.

Des courbes de croissance théoriques ont été calculées à partir de ce modèle, pour les métaux les mieux représentés dans le spectre. Des courbes de croissance expérimentales ont été construites à partir des mesures d'intensité totale des raies métalliques des spectres à grande dispersion. Par la méthode classique de comparaison de ces courbes avec les intensités solaires, on obtient les résultats rassemblés dans le tableau suivant, où l'on trouve :

— en 1re colonne : le nom de l'élément avec l'état d'ionisation (I neutre, II ionisé);

— en 2e colonne : la quantité [α], logarithme du rapport entre les abondances de l'élément par rapport à l'hydrogène, dans l'étoile et dans le Soleil, en utilisant le modèle non gris mentionné plus haut;

— en 3e colonne : la même quantité [α] obtenue en utilisant le modèle gris initial, de structure comparable à celle du modèle solaire utilisé;

— en 4e colonne : la même quantité [α] obtenue par J. L. Greenstein pour l'étoile Am τ U Ma (6);

— en 5e colonne : quelques valeurs expérimentales de $[P_e]$, logarithme du rapport des pressions électroniques de l'étoile et du Soleil. La valeur théorique, tirée des modèles stellaires et solaires [modèle solaire de R. Cayrel et J. Jugaku (7)], étant $[P_e] = +0{,}60$. A la fin du tableau, on trouvera la vitesse de turbulence v_t, et la quantité

$$\Delta\Theta_{exc} = 5\,040\left(\frac{1}{T_{exc\ étoile}} - \frac{1}{T_{exc\ Soleil}}\right),$$

T_{exc} étant la température d'excitation en °K.

Élément.	[α] modèle non gris.	[α] modèle gris.	[α] τ U Ma Greenstein.	$[P_e]$.
Mg I	−1,02	–	−0,8	
Ca I	−1,09	–	−1,06	
Ti I	+0,22	+0,53	−0,61	+0,59 (Ti I, Ti II)
Ti II	+0,28	+0,48	−0,45	
V I	+0,23	+0,50	−0,72	+0,61 (V I, V II)
V II	+0,27	+0,51	−0,52	
Cr I	+0,69	+1,00	+0,13	+0,62 (Cr I, Cr II)
Cr II	+0,70	+1,00	+0,12	
Mn I	+0,14	–	+0,01	
Fe I	+0,50	+0,81	−0,12	+0,41 (Fe I, Fe II)
Fe II	+0,64	+0,89	+0,12	
Y II	+1,11	–	+0,06	
Zr II	+0,58	–	−0,90	
La II et terres rares II	+1,39	–	0	

$v_t = 6$ km/s, $\Delta\Theta_{exc} = -0{,}20$ (63 *Tau*) $v_t = 3{,}8$ km/s (τ U Ma).

L'incertitude sur la détermination de [α] est d'environ ± 0,20.

L'accord entre les abondances déterminées à partir de deux états d'ionisation (accord meilleur en utilisant le modèle gris) prouverait que le modèle utilisé est valable en ce qui concerne la pression électronique et, par suite, la gravité. Les profils mesurés et calculés des raies de l'hydrogène confirment cette conclusion. D'après les résultats obtenus ici, il résulterait donc que les particularités du spectre de 63 *Tauri* s'expliqueraient mieux par des anomalies de composition chimique, que par des anomalies de structure. Le désaccord avec les résultats antérieurs de Greenstein, de M. Hack (8) et de Miczaika (9) peut avoir plusieurs causes. D'abord ces auteurs ont étudié d'autres étoiles à raies métalliques que 63 *Tau* et les divergences entre ces différents travaux indiqueraient une inhomogénéité possible dans le groupe (10). En outre, ces auteurs supposent que les étoiles Am sont sensiblement plus froides que le modèle établi ici et ils les comparent à des étoiles de type F 0-F 5 et aboutissent à une gravité de géantes, ce qui explique que la gravité qu'ils déduisent des équilibres d'ionisation soit plus faible que la nôtre.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) N. Roman, W. W. Morgan et O. Eggen, *Ap. J.*, 107, 1948, p. 107.
(2) D. Chalonge, *Ric. Astr.*, 5, 1958, p. 345.
(3) J. Berger, A.-M. Fringant et C. Menneret, *Ann. Astr.*, 19, 1956, p. 294.
(4) A.-M. Rozis-Saulgeot, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 76 et 221.
(5) Melbourne, *Ap. J.*, 132, 1960, p. 101.
(6) J.-L. Greenstein, *Ap. J.*, 107, 1948, p. 151.
(7) R. Cayrel et J. Jugaku, Manuscrit communiqué par les auteurs.
(8) M. Hack, *Mém. S. A. I.*, 26, 1955, p. 499; *Ibid.*, 27, 1956, p. 201, 439 et 469.
(9) G. R. Miczaika, F. A. Franklin, A. J. Deutsch et J. L. Greenstein, *Ap. J.*, 124, 1956, p. 134.
(10) C. Jaschek et M. Jaschek, *Z. Astr.*, 47, 1959, p. 29; *Ibid.*, 50, 1960, p. 155.

(*Institut d'Astrophysique de Paris.*)

RELATIVITÉ. — *Solutions statiques des équations de Jordan-Thiry.*
Note de M. **Jean Hély**, transmise par M. René Thiry.

Emploi d'un modèle isotropique d'univers pour la recherche de solutions statiques, à symétrie sphérique ou non, des équations quadridimensionnelles de la théorie unitaire de Jordan-Thiry.

1. Dans un univers de métrique définie par

$$ds^2 = L(x, y, z)\, c^2\, dt^2 - M(x, y, z)\,(dx^2 + dy^2 + dz^2),$$

le tenseur d'Einstein $R^\alpha_\beta - \delta^\alpha_\beta R/2$ peut être mis sous la forme

$$\text{(A)}\qquad S^\alpha_\beta = K_0\xi^2\left(\frac{F^2}{2}\delta^\alpha_\beta - F^{\varepsilon\alpha}F_{\varepsilon\beta}\right) + \frac{K_0\rho}{\xi}u^\alpha u_\beta + \frac{1}{\xi}\left(g^{\varepsilon\alpha}\xi_{;\varepsilon;\beta} - \delta^\alpha_\beta g^{\varepsilon\varphi}\xi_{;\varepsilon;\varphi}\right),$$

avec $K_0 = 8\pi G/c^4$; ξ, fonction de x, y, z; $F^{\alpha\beta} = F_{\alpha\beta} = 0$ pour $\alpha \neq 4 \neq \beta$,

$$F^{4\alpha} = -F^{\alpha 4} :: \xi_{,\alpha}, \qquad F_{4\alpha} = -F_{\alpha 4} :: \xi_{,\alpha}, \qquad F^{\alpha\beta}F_{\alpha\beta} = 2F^2, \qquad F_{\alpha\beta,\varepsilon} + F_{\beta\varepsilon,\alpha} + F_{\varepsilon\alpha,\beta} = 0,$$

$(\xi^3 F^{\alpha\beta})_{;\alpha} = \mu u^\beta$, $u^\alpha = u_\alpha = 0$ pour $\alpha \neq 4$, $u_4 = c\sqrt{L}$, $u^4 u_4 = 1$ (la quatrième coordonnée étant égale à t), si :

a. $L = (1 - k^2/r^2)\gamma/\xi$ et $M = [1 - (k^2/r^2)]/\gamma\xi$, avec

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \qquad \text{et} \qquad k = \text{Cte};$$

b. les gradients des trois fonctions $1 - (k^2/r^2)$, γ et ξ sont colinéaires, ce qui exige que γ et ξ soient fonctions de r, lorsque $k \neq 0$, et seulement fonction l'un de l'autre, lorsque $k = 0$.

Pour que la métrique obtenue soit solution des équations auxquelles conduit, dans V_4, la théorie unitaire de Jordan-Thiry, il suffit donc que γ et ξ permettent de satisfaire les conditions

$$\text{(B)}\qquad 2K_0\left(\frac{\rho}{\mu}\right)^2 = \frac{1}{\xi^2} + \frac{1}{h^2}, \qquad \text{avec}\quad h = \text{Cte}$$

et

$$\text{(C)}\qquad g^{\alpha\beta}\xi_{;\alpha;\beta} + K_0\xi^3F^2 = \frac{K_0\rho}{3}\,\frac{\xi^2 + 3h^2}{\xi^2 + h^2},$$

qui les déterminent en fait et dont la seconde (C) ne résulte pas nécessairement de (A) et (B), car

$$\xi_{,\alpha}u^\alpha = \xi_{,4}u^4 = 0.$$

2. Pour $k \neq 0$, on obtient ainsi, parmi d'autres, la solution

$$\xi = 1, \qquad \gamma = \frac{1 - \dfrac{k}{r}}{\left(1 + \dfrac{k}{r}\right)^3}, \qquad \rho = \mu = F^2 = 0.$$

la métrique correspondante étant équivalente à celle de Schwarzschild (avec $k = m/2$).

3. Pour $k = 0$, $h = \xi/\sqrt{3}$, on trouve de même la solution

$$\xi = 1, \qquad \Delta\sqrt{\gamma} = 0, \qquad 2K_0\rho = 4\gamma\,\Delta L\gamma = -4\gamma^{\frac{3}{2}}\Delta\frac{1}{\sqrt{\gamma}} = \pm\sqrt{8K_0}\,\mu, \qquad -F^2 = \frac{\gamma_{,\alpha}\gamma_{,\alpha}}{2K_0\gamma},$$

avec

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \qquad \gamma_{,\alpha}\gamma_{.\alpha} \equiv \sum_{\alpha}\gamma_{,\alpha}\gamma_{,\alpha}, \qquad L = \log_e,$$

et pour $k = 0$, $h = 0$,

$$\gamma = \xi, \qquad \Delta\xi = 0, \qquad \mu = 0, \qquad 2K_0\rho = -\xi^5\Delta\frac{1}{\xi^2} = 6\xi^3\Delta L\xi, \qquad -F^2 = \frac{2\xi_{,\alpha}\xi_{,\alpha}}{K_0\xi^2}.$$

4. Pour $k = 0$, h infini, on obtient la solution plus générale

$$\gamma = \frac{1}{\xi}, \qquad -2K_0\rho = \frac{\Delta\xi^2}{\xi}, \qquad \sqrt{2K_0}\,\mu = \pm\Delta\xi^2, \qquad -F^2 = \frac{2\xi_{,\alpha}\xi_{,\alpha}}{K_0\xi^4},$$

les conditions (B) et (C) se réduisant alors à une seule : $\gamma\xi = 1$.

5. Pour $k = 0$, h indéterminé (ce qui est possible), il vient enfin

$$\gamma\sin^2\varphi = \xi^3\sin^2\varphi_0, \qquad \text{avec} \quad \varphi = \left(\cos\frac{\pi}{6}\right)L(\gamma\xi) + \varphi_0 \quad (\varphi_0 = \text{Cte}),$$

$$\Delta\varphi = \rho = \mu = 0, \qquad -F^2 = \frac{\gamma}{2K_0\xi}\,\frac{\varphi_{,\alpha}\varphi_{,\alpha}}{\sin^2\varphi}, \qquad \frac{\gamma}{\xi} = \sqrt{\gamma\xi}\sqrt{\frac{\gamma}{\xi^3}}, \qquad \xi^2 = \sqrt{\gamma\xi}\sqrt{\frac{\xi^3}{\gamma}},$$

et pour $k = 0$, h déterminé,

$$\gamma\xi = \left(\frac{\sqrt{\xi^2 + h^2} \pm 2h}{\sqrt{1 + h^2} \pm 2h}\right)^2, \qquad \frac{\Delta\gamma}{3\gamma} + \frac{\Delta\xi}{\xi} + \frac{h^2}{\xi^2}\Delta L(\gamma\xi) = 0,$$

$$2K_0\rho = -4\xi^2\gamma^{\frac{3}{2}}\Delta\sqrt{\frac{1}{\gamma}} - 3\gamma\xi_{,\alpha}\xi_{,\alpha} = 3\gamma(\xi^2 + h^2)\,\Delta L(\gamma\xi),$$

$$\pm\sqrt{2K_0}\,\mu = (\gamma\xi)^{\frac{3}{3}}\left(\sqrt{(n^2+3)\frac{\xi}{\gamma}}\,\xi_{,\alpha}\right)_{,\alpha} = 3\gamma\xi h\sqrt{\xi^2 + h^2}\,\Delta L(\gamma\xi)$$

et

$$-F^2 = \frac{n^2+3}{2K_0\xi^3}\gamma\xi_{,\alpha}\xi_{,\alpha},$$

avec

$$n = \frac{dL\gamma}{dL\xi}, \qquad \frac{\Delta\gamma}{3\gamma} + \frac{\Delta\xi}{\xi} \equiv \frac{1}{3}\sqrt{\frac{\gamma}{\xi^3}}\,\Delta\sqrt{\frac{\xi^3}{\gamma}} + \frac{\Delta\sqrt{\gamma\xi}}{\sqrt{\gamma\xi}}.$$

6. Dans les diverses formules ci-dessus, ρ représente une densité scalaire d'énergie massique, et μ une densité scalaire d'électricité en unités d'Heaviside.

Il convient, en outre, de noter que l'univers obtenu en (4) est euclidien, lorsque γ ou $1/\xi$ est une fonction linéaire de x, y, z, et que, dans chacun des deux cas étudiés en (5), n est respectivement égal à

$$\frac{\operatorname{tg}\left(\varphi - \frac{\pi}{6}\right)}{\operatorname{tg}\frac{\pi}{6}} \qquad \text{et} \qquad \frac{1}{\xi^2 - 3h^2}\left(\xi^2 + 3h^2 \mp \frac{4h\xi^2}{\sqrt{\xi^2 + h^2}}\right).$$

(École Nationale Supérieure du Génie maritime.)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur l'étude d'un oscillateur à circuit déphaseur.*
Note (*) de MM. **Yaro Burian Junior** et **Étienne Cassignol**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs étudient le fonctionnement d'un oscillateur à circuit déphaseur, calculent la fréquence et l'amplitude de l'oscillation et définissent un facteur de mérite de l'élément actif.

L'oscillateur à circuit déphaseur de la figure 1 peut être représenté par le graphe de transfert de la figure 2. La condition d'oscillation s'écrit :

$$1 + A(e_g)\,\beta(s) = 0, \tag{1}$$

où A (e_g) représente le gain en tension de l'amplificateur en général fonction de l'amplitude du signal appliqué et $\beta(s)$ la fonction de transfert du circuit déphaseur.

Le calcul de l'amplitude et de la fréquence de l'oscillation se ramène au calcul du gain équivalent de l'amplificateur en fonction de l'amplitude du signal d'entrée et de la fonction de transfert du circuit déphaseur. Les points d'intersection du lieu critique de l'amplificateur et du lieu de Nyquist du circuit déphaseur correspondent aux régimes de fonctionnement possibles de l'oscillateur.

A partir de la figure 3, on déduit la tension e_g appliquée à la grille

$$e_g = \sqrt{2}\,E_g(\cos\omega t - \cos\theta),$$

avec

$$\cos\theta = \frac{E_{cc} - e_c}{\sqrt{2}\,E_g}; \tag{2}$$

d'où le gain équivalent, en supposant que les constantes de temps du circuit de cathode et du circuit de grille sont de valeur supérieure à la période de l'oscillation :

$$A = -\frac{e_p}{\sqrt{2}\,E_g} = \frac{A_0}{\pi}\int_{-\theta}^{+\theta}(\cos\omega t - \cos\theta)\cos\omega t\,d(\omega t) = \frac{A_0}{\pi}\left(\theta - \frac{\sin 2\theta}{2}\right), \tag{3}$$

avec

$$A_0 = \mu_0 R_L (R_i + r_p)^{-1}.$$

De plus, la tension de polarisation E_{cc} dépend aussi du signal d'entrée, on a

$$E_{cc} = R_k I_{bb}. \tag{4}$$

La composante fondamentale du courant de plaque I_{bb} s'exprime par la relation

$$I_{bb} = \frac{A_0}{2\pi R_L}\sqrt{2}\,E_g\int_{-\theta}^{+\theta}(\cos\omega t - \cos\theta)\,d(\omega t) = \frac{A_0\sqrt{2}\,E_g}{\pi R_L}(\sin\theta - \theta\cos\theta). \tag{5}$$

A partir des relations (1), (4) et (5), on déduit

$$(6)\qquad e=\frac{\sqrt{2}\,E_g}{e_c}=\{K(\sin\theta-\theta\cos\theta)-\cos\theta\}^{-1},$$

avec

$$K=A_0R_K(\pi R_L)^{-1}.$$

Sachant que pour un angle de conduction donné, le gain A est déterminé, il est aisé d'obtenir à partir de la famille de courbes $e(\theta)$ avec K

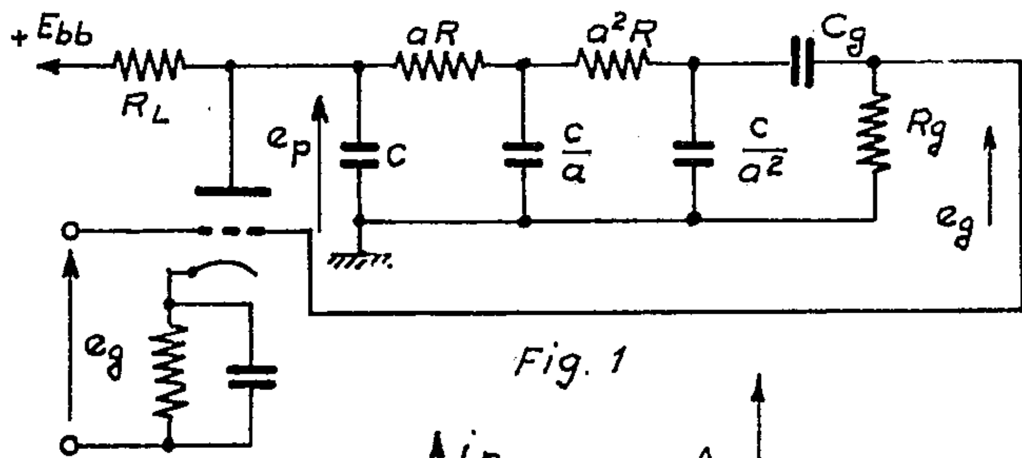


Fig. 1

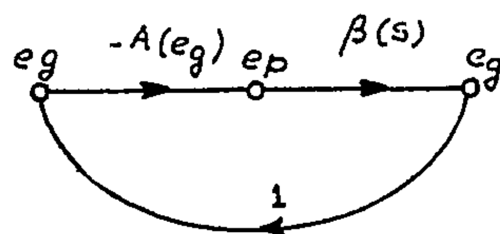


Fig 2

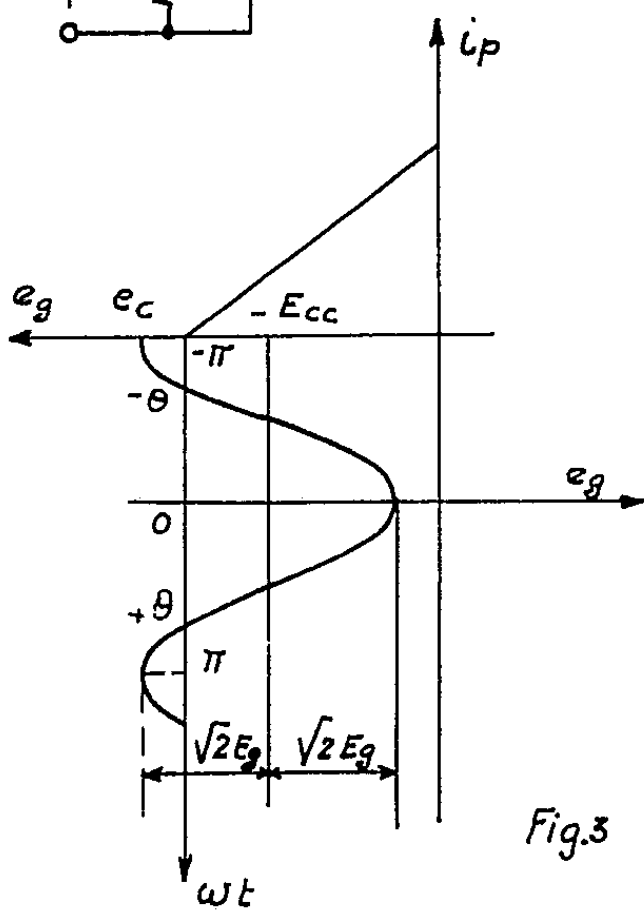


Fig.3

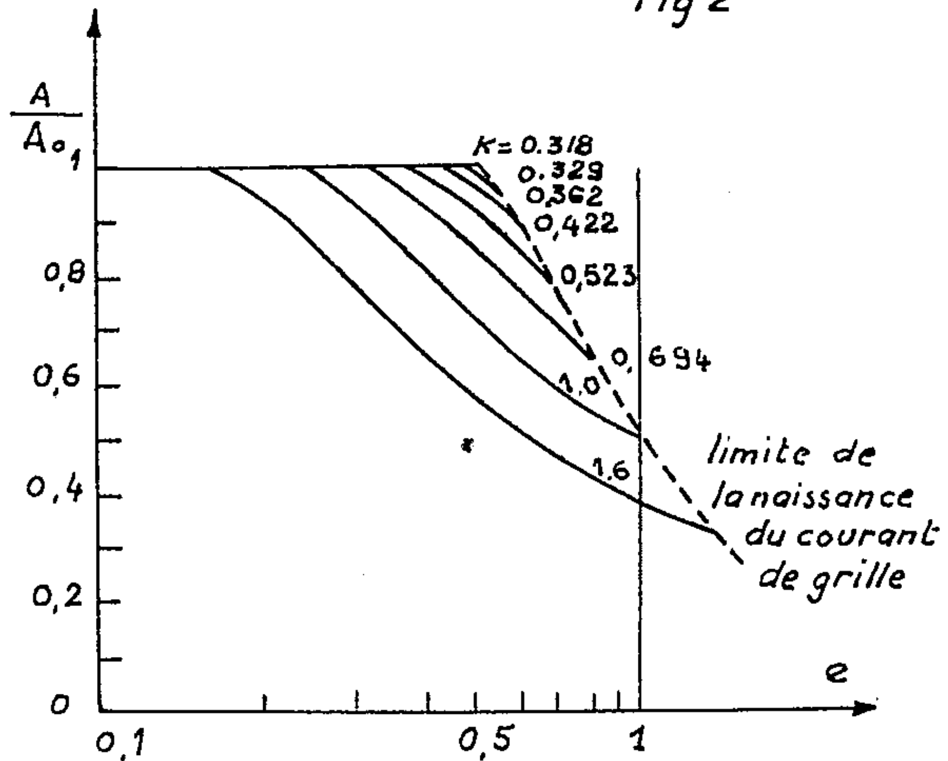


Fig.4

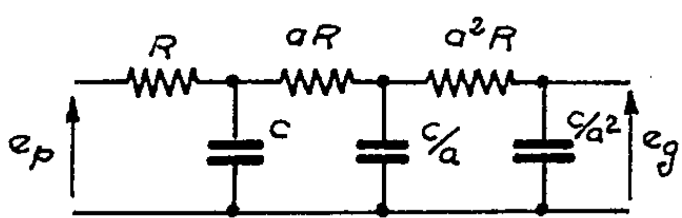


Fig. 5

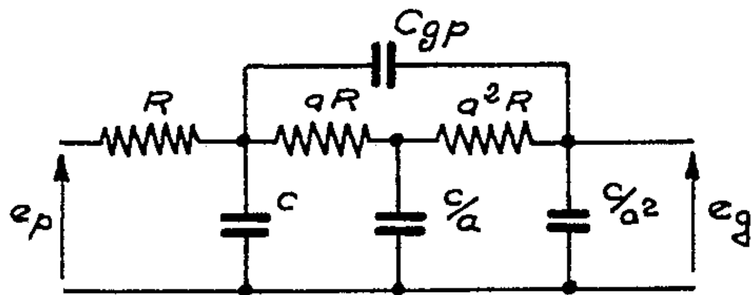


Fig 7

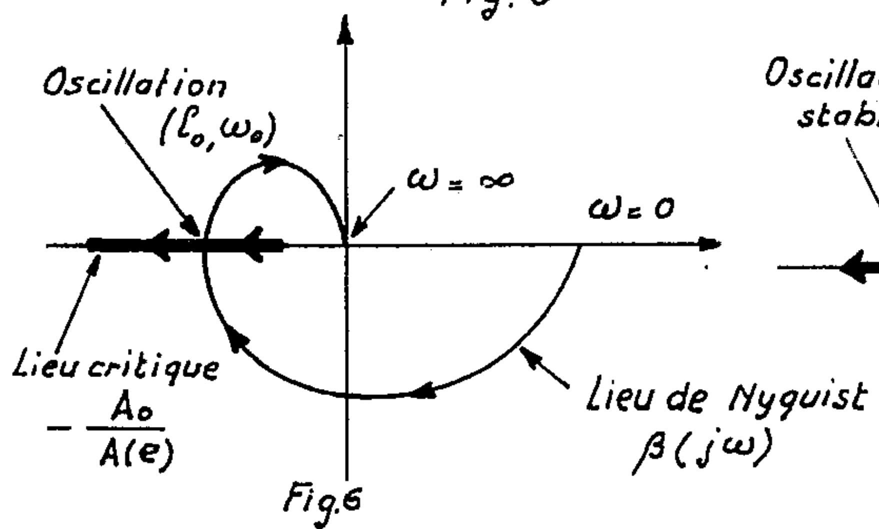


Fig.6

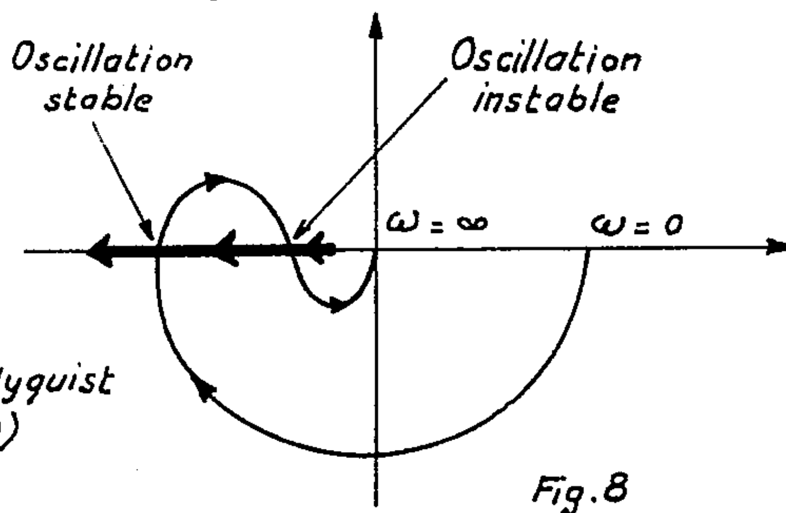


Fig.8

comme paramètre, une famille de courbes A_e avec K comme paramètre. Il faut toutefois noter que ces résultats ne sont valables qu'en l'absence de courant grille, c'est-à-dire pour

$$\sqrt{2}\, E_g \leqq E_{cc}$$

ou encore, en considérant les équations (4) et (5),

$$K(\sin\theta - \theta\cos\theta) \geqq 1.$$

La figure 4 représente les courbes $(A/A_0)(e)$ pour diverses valeurs de K. Du gain équivalent de l'amplificateur on peut déduire pour chaque valeur de K le lieu critique toujours confondu dans ce cas avec l'axe réel.

Le calcul de la transmittance β_s s'effectuera en deux étapes. Dans un premier cas, on néglige les capacités parasites, le schéma de la figure 5 conduit à

$$\beta(s) = \frac{1}{1 + sRC\left(3 + \frac{2}{a} + \frac{1}{a^2}\right) + s^2R^2C^2\left(3 + \frac{2}{a}\right) + s^3R^3C^3}.$$

La courbe $\beta(s)$ est ébauchée sur la figure 6, le point d'intersection de ce lieu gradué en fréquence avec le lieu critique gradué en amplitude correspond à l'oscillation (e_0, ω_0) du système. D'après le critère de Loeb, l'oscillation ainsi déterminée est stable.

Dans le cas général où les capacités parasites ne sont plus négligeables, il faut considérer le schéma de la figure 7. Les capacités C_{gk} (grille-cathode) et C_{pk} (plaque-cathode) s'ajoutent en parallèle aux capacités d'entrée et de sortie du circuit déphaseur. La fonction de transfert $\beta(s)$ s'écrit alors

$$\beta(s) = \frac{1 + sRCa\delta(1+a) + s^2R^2C^2a^2\delta}{\left\{\begin{array}{l} 1 + sRC\left\{\frac{1}{a^2} + \frac{2}{a} + 3 + \delta(2 + a + a^2)\right\} \\ + s^2R^2C^2\left\{3 + 2a + \delta\left(\frac{1}{a} + 2 + 2a + 2a^2\right)\right\} + s^3R^3C^3(1 + \delta(1+a^2) + 2a^2\delta^2)\end{array}\right\}},$$

avec

$$\delta = \frac{C_{gp}}{C}.$$

La courbe $\beta(s)$ ébauchée sur la figure 8 montre qu'il existe deux oscillations possibles, toutefois d'après le critère de Loeb, l'oscillation haute fréquence est instable.

Il faut toutefois préciser que, dans les deux cas ci-dessus étudiés, la condition

$$|\beta(j\omega_0)|A_0 \geqq 1$$

doit être satisfaite pour obtenir une intersection des deux lieux considérés et, par suite, un régime d'oscillation possible.

De l'examen de la figure 8, on déduit que la fréquence maximale d'oscillation ω_{0M} sera atteinte quand la courbe $\beta(j\omega)$ sera tangente à l'axe réel.

Un calcul approché montre que

$$\omega_{0M} \leq \frac{g_m}{C_{gp}} \frac{a^2(1+a)}{8\sqrt{2}(1+2a+3a^2)^{\frac{5}{2}}}.$$

Par suite le quotient g_m/C_{gp} peut être défini comme un facteur de mérite du tube.

Il serait aisé de montrer comment on peut effectuer le projet complet d'un oscillateur à circuit déphaseur, si l'on fixe *a priori* la fréquence et l'amplitude de l'oscillation.

(*) Séance du 18 février 1963.

(*Institut Technique de l'Aéronautique de Sao José Dos Campos, Sao-Paulo, Brésil.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Solution variationnelle des résonances d'un plasma. Établissement du principe et application à un système plan.* Note (*) de MM. **Frédéric Crawford** et **Gordon S. Kino**, présentée par M. Francis Perrin.

Puisque la permittivité effective d'un plasma peut être négative, des résonances sont susceptibles de se produire en présence de diélectriques et de conducteurs. Les fréquences de résonance sont données facilement, dans le cas d'un plasma uniforme, par la solution de l'équation de Laplace. Les auteurs établissent un principe variationnel, permettant d'obtenir des solutions dans le cas d'une densité non uniforme sans connaître avec précision la répartition du champ électrique dans le plasma et donnent la solution pour un système plan.

Considérons un plasma froid, sans collisions, ayant des dimensions courtes par rapport à la longueur d'onde dans la gamme de fréquences considérées. Suivant cette hypothèse quasi statique, l'énergie emmagasinée U d'un système électrostatique, de permittivité ε, de volume V, en fonction du potentiel Φ est donnée par

$$U = \frac{1}{2}\int_V \varepsilon (\nabla\Phi)^2\, dV. \tag{1}$$

Avec $\nabla\Phi \neq 0$, une résonance ($U = 0$) n'est possible que si ε peut être négatif. Ceci est le cas dans un plasma tel que

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2},$$

où ω_p et ω sont respectivement la fréquence plasma électronique et la fréquence appliquée.

Divisons V en deux parties, d'une part le volume de plasma V_p, de l'autre le volume extérieur V_q, séparés par une surface S à travers laquelle Φ est continu. Supposons maintenant que Φ soit connu avec précision seulement dans V_q. Nous montrerons que U n'est pas sensible, au premier ordre près, à une erreur dans la fonction Ψ, choisie telle que $\Psi = \Phi + \delta\eta$ dans la région V_p, où η est une fonction de la position, nulle sur la surface S. Nous avons alors

$$U = \frac{1}{2}\int_{V_q} \varepsilon (\nabla\Phi)^2\, dV + \frac{1}{2}\int_{V_p} \varepsilon (\nabla\Psi)^2\, dV. \tag{2}$$

Pour établir notre principe variationnel, il faut que la dérivée soit nulle quand $\delta \to 0$, c'est-à-dire que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \delta}\right)_{\delta=0} = \int_{V_p} \varepsilon \nabla\Phi . \nabla\eta\, dV \tag{3}$$

doit être nul. Notons par ailleurs l'identité suivante :

$$\nabla . (\eta\varepsilon\nabla\Phi) = \varepsilon\nabla\Phi . \nabla\eta + \eta\nabla . (\varepsilon\nabla\Phi). \tag{4}$$

Puisque l'équation de Laplace est satisfaite, le dernier terme est nul. Après substitution dans l'équation (3), et en appliquant le théorème de Gauss, nous pouvons écrire

$$(5)\qquad \left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \delta}\right)_{\delta=0} = -\int_{\mathrm{S}} \eta\varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \eta}\, d\mathrm{S}.$$

Ici $\partial/\partial\eta$ est la dérivée suivant la normale dirigée vers l'extérieur. L'expression (5) est nulle, puisque $\eta = 0$ sur S. Le principe variationnel étant établi, nous l'écrirons d'une façon plus nette. Notons que

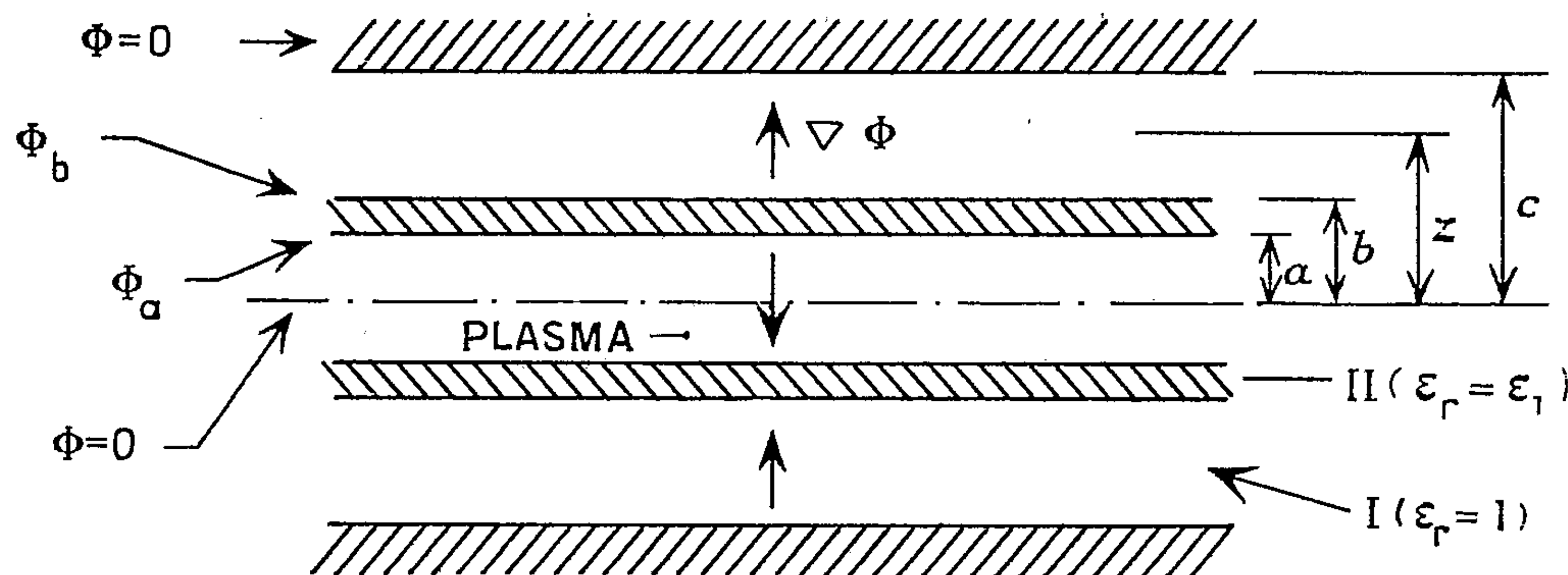
$$(6)\qquad \nabla.(\Phi\varepsilon\nabla\Phi) = \varepsilon(\nabla\Phi)^2 + \Phi\nabla.(\varepsilon\nabla\Phi),$$

où le dernier terme est nul, comme dans l'équation (4). Par substitution dans l'équation (2), pour $\mathrm{U} = 0$, et suivant l'application du théorème de Gauss, nous obtenons

$$\int_{\mathrm{V}_p} \varepsilon(\nabla\Psi)^2\, d\mathrm{V} = \int_{\mathrm{S}} \Phi\varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \eta}\, d\mathrm{S}.$$

Remplaçant la permittivité du plasma par sa valeur, nous avons pour la fréquence de résonance ω_0, l'expression

$$(7)\qquad \omega_0^2 = \frac{\displaystyle\int_{\mathrm{V}_p} \omega_p^2(\nabla\Psi)^2\, d\mathrm{V}}{\displaystyle\int_{\mathrm{V}_p} (\nabla\Psi)^2\, d\mathrm{V} - \int_{\mathrm{S}} \varepsilon\Phi \frac{\partial \Phi}{\partial \eta}\, d\mathrm{S}}.$$



Montrons comment employer l'équation (7) par son application au système plan schématisé figure 1. Considérons une répartition parabolique de la densité électronique; ω_p^2 est remplacé par $\omega_{p0}^2(1-\alpha(z/a)^2)$, où ω_{p0} est la fréquence plasma sur le plan central. Pour notre fonction d'essai nous posons

$$\Psi = \Phi_a\left(\frac{z}{a}\right)^p,$$

avec p arbitraire. Le champ électrique est évidemment uniforme dans les régions hors du plasma, et l'on peut écrire

$$(8)\quad \begin{cases} \Phi_{\text{I}} = \Phi_b\left[\dfrac{c-z}{c-b}\right], & \Phi_{\text{II}} = \Phi_b\left[1 + \dfrac{1}{\varepsilon_1}\left(\dfrac{b-z}{c-d}\right)\right], \\ \Phi_a = \Phi_b\left[1 + \dfrac{1}{\varepsilon_1}\left(\dfrac{b-a}{c-b}\right)\right], & \left(\dfrac{\partial\Phi}{\partial z}\right)_a = -\dfrac{\Phi_b}{\varepsilon_1(c-b)}. \end{cases}$$

La détermination des intégrales mène à l'expression

$$(9)\quad \omega_0^2 = \omega_{p0}^2 \frac{1 - \alpha\left(\dfrac{2p-1}{2p+1}\right)}{1 + \gamma\left(\dfrac{2p-1}{p^2}\right)},$$

où

$$\gamma = \frac{a}{(c-b) + \dfrac{b-a}{\varepsilon_1}}.$$

On calcule par cette méthode ω_0 par excès ([1]). Pour $\alpha = 0$, le calcul de la dérivée par rapport à p montre que, pour rendre minimal ω_0 il faut prendre $p = 1$. Cette conclusion implique que le champ électrique est uniforme, comme on peut le prévoir, pour $\alpha = 0$, et que la valeur de ω_0 est exacte dans ce cas. En posant $p = 1$ dans l'équation (9), nous arrivons à l'expression

$$(10)\quad \omega_0^2 = \frac{\overline{\omega}_p^2}{1+\gamma}.$$

Ici $\overline{\omega}_p^2$ est la valeur moyenne du carré de la fréquence plasma, valeur qui correspond à la densité moyenne à travers la section. La constante géométrique γ dépend des épaisseurs relatives de l'espace vide et du diélectrique par rapport au plasma. Nous remarquons aussi que quand $c \to \infty$, $\gamma \to 0$, et nous retrouvons la fréquence plasma de la décharge seule.

(*) Séance du 11 février 1963.

([1]) P. M. Morse et H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, Mc Graw Hill Book Co. Ltd., New York, 1953, II, p. 1112-1114.

(*Service de Physique appliquée, C. E. N., Saclay et Stanford University, Stanford, California.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur un dispositif de mesure et d'enregistrement du déphasage de deux tensions sinusoïdales indépendant des valeurs des tensions.* Note (*) de MM. **Émile Pillet** et **Jacques Odin**, transmise par M. Louis Néel.

En utilisant un ensemble électronique qui écrête deux tensions avant d'en faire la différence, il est possible de mesurer et d'enregistrer le déphasage de ces signaux indépendamment de leur variation d'amplitude.

Ce dispositif utilise un montage électronique qui effectue la différence vectorielle de deux tensions dont on veut connaître le déphasage.

Afin d'éliminer l'influence de l'amplitude des tensions sur la mesure, celles-ci sont, au préalable, écrêtées puis restituées en forme sinusoïdale.

La différence vectorielle se fait donc sur deux sinusoïdes d'amplitude constante, image des signaux dont on veut connaître le déphasage.

Si V est la valeur de crête d'un des signaux, la tension alternative sinusoïdale mesurée à la sortie du montage a pour valeur de crête :

$$2\,V \sin\frac{\alpha}{2},$$

α étant l'angle de déphasage des tensions.

La valeur 2V constante du montage est déterminée expérimentalement. En appliquant un seul signal à l'entrée de l'appareil, on obtient en sortie une tension alternative qui a pour valeur de crête V.

Cet ensemble a été utilisé pour mesurer et enregistrer les variations d'angle polaire d'un alternateur, les deux tensions comparées étant :

— la tension de l'alternateur représentant le vecteur U;

— la tension d'un alternateur pilote monté en bout d'arbre et représentant le vecteur E.

La tension de l'alternateur pouvant varier de quelques volts à 300 V, afin que l'influence de l'amplitude soit négligeable, nous avons effectué un double écrêtage.

Un premier écrêtage par double coupure est suivi d'un second écrêtage par diodes au silicium. Compte tenu du seuil des diodes, de l'amplification des tubes et du diviseur d'entrée, l'écrêtage a lieu pour toute tension supérieure à 1,5 V, ce qui est inférieur à la tension due au rémanent dans notre machine.

Avec de telles valeurs nous avons pu :

— mesurer la variation angulaire entre le flux rémanent et le flux d'excitation;

— enregistrer les variations d'angle polaire pendant des régimes perturbés;

— enregistrer les variations d'angle interne pendant un autoamorçage sur capacité.

L'erreur expérimentale dépend essentiellement de l'appareil de mesure dont on dispose.

Dans nos essais, elle était de 0,5 %.

(*) Séance du 4 février 1963.

(Laboratoire d'Électrotechnique de l'Institut Polytechnique de Grenoble.)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Absorption dans l'ultraviolet de l'hexaméthylbenzène cristallisé pur à* 20°K. Note (*) de MM. **Marcel Bénarroche** et **Hervé Martinetti**, transmise par M. Auguste Rousset.

Le début du spectre d'absorption de l'hexaméthylbenzène comprend des raies réparties selon une loi quasi hydrogénoïde. Plusieurs de ces raies servent d'origines à la structure vibrationnelle.

L'hexaméthylbenzène (H. M. B.) a souvent été étudié surtout pour sa parenté formelle avec le benzène.

Selon Schnepp [1], il est établi par des études aux rayons X, que sa molécule est constituée de la façon suivante : le cycle benzénique est un hexagone plan régulier, les groupements CH_3 se répartissant aux sommets d'un autre hexagone plan régulier concentrique avec le précédent. Mais on a aussi avancé [2], que la transition électronique pure, interdite pour le benzène, est permise ici du fait de la perturbation du système d'électrons π par les groupements méthyl dans leur configuration de plus basse énergie.

Quant à nous, notre but a été de vérifier si l'hypothèse émise par Paul Pesteil [3], relative à l'existence de niveaux quasi hydrogénoïdes à la limite de l'absorption, était également valable pour ce corps, si voisin du benzène.

Du point de vue expérimental, il faut signaler l'existence d'un changement de phase cristalline de l'H. M. B. vers 110°K [[4], [5]]. Voulant limiter notre étude à la variété stable à température ordinaire, il a fallu à chaque expérience, tremper le système en immergeant rapidement l'échantillon dans le réfrigérant. Si le refroidissement n'est pas assez brusque, on obtient un mélange des deux variétés cristallines et les spectres obtenus sont très différents. Pour des raisons de commodité nous nous sommes contentés d'opérer dans l'hydrogène liquide (20°K) au lieu d'hélium liquide (4°K). Cette température s'est d'ailleurs avérée suffisamment basse, la plupart des raies apparaissant avec toute la finesse souhaitable.

Nous avons étudié l'absorption de lames cristallines d'épaisseurs très diverses, préparées par plusieurs méthodes : lente recristallisation entre deux disques de silice d'une goutte d'H. M. B. fondu; évaporation lente d'une solution benzénique; sublimation.

Le spectre d'absorption obtenu avec une lame dont l'épaisseur est telle qu'entre nicols croisés on observe des couleurs vives est extrêmement caractéristique (*voir* photographie) : la limite de l'absorption comprend 10 raies dont 7 s'expliquent immédiatement par une formule de type quasi hydrogénoïde :

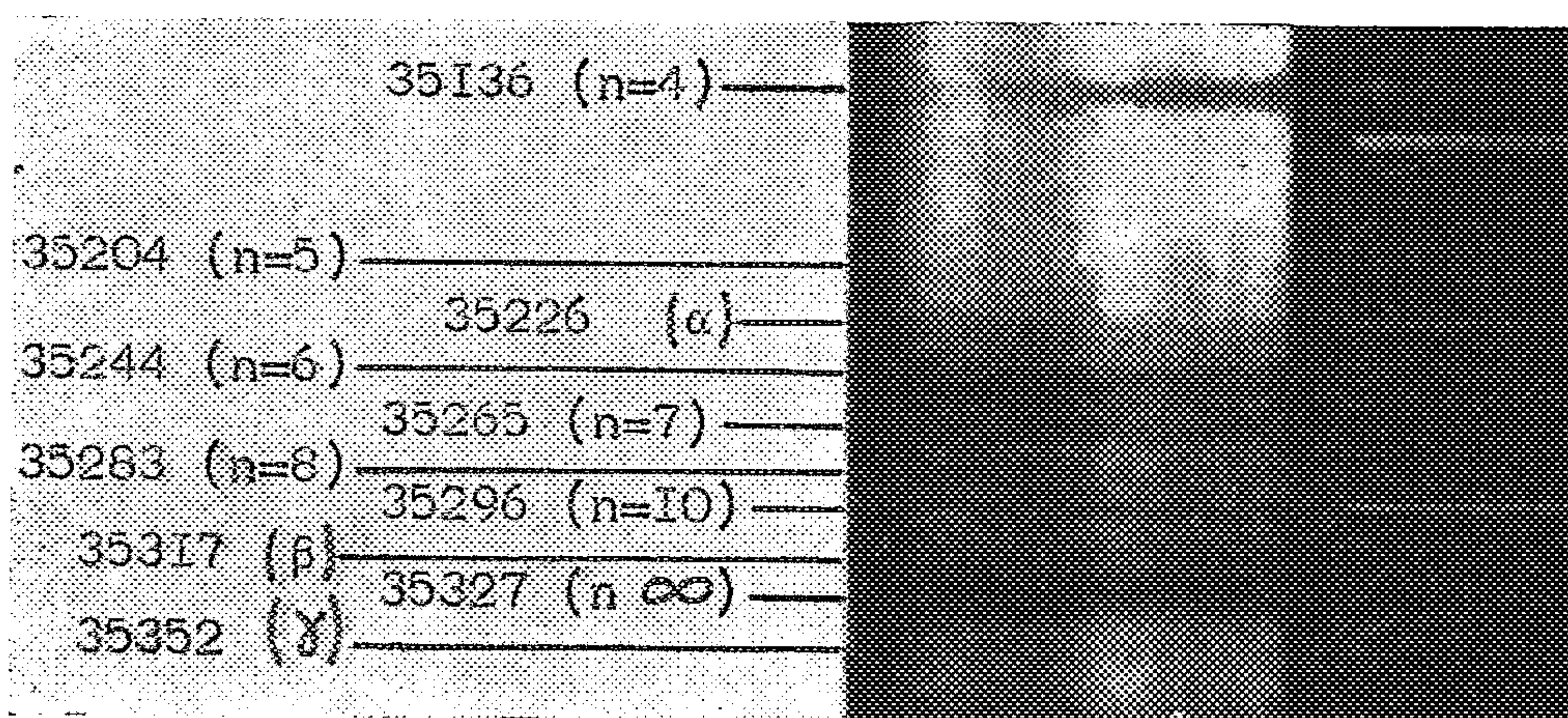
$$\nu'_{\mathrm{cm}^{-1}} = 35\,327 - 3\,057/n^2.$$

Ce sont les niveaux $n = 4$, $n = 5$, $n = 6$, $n = 7$, $n = 8$, $n = 10$, et $n = \infty$.

De plus, comme précédemment [(3), (6), (7), (8)], on observe des couples de raies symétriques par rapport aux niveaux excitoniques. Ainsi les symétriques des raies α, β et γ par rapport aux niveaux 3 et 4 ont été vues sur des spectres de lames épaisses. Avec de telles lames nous avons en outre pu pointer la raie correspondant au niveau 2 (située exactement à la fréquence prévue), ainsi qu'un nouveau couple de raies symétriques par rapport au niveau 3.

Les niveaux 1 et 9 n'ont pas été vus.

ν' obs..	34 563	34 620	34 746	34 859	34 952	34 989	35 113	35 136	
Anal...	$n=2$	n_3-366	n_3-240	n_3-127	n_4-183	$n=3$	n_3+127	$n=4$	
$\Delta\nu'$....	0	+1	+1	+1	+1	−2	+1	0	
ν' obs..	35 204	35 226	35 244	35 265	35 283	35 296	35 317	35 327	35 352
Anal...	$n=5$	n_3+240	$n=6$	$n=7$	$n=8$	$n=10$	n_1+183	$n=\infty$	n_3+366



Enfin en étudiant l'absorption d'une lame très mince on obtient, au-delà du spectre quasi hydrogénoïde, la structure vibrationnelle.

Nous avons d'abord noté que l'absorption est très forte même pour des lames très minces (couleurs vives entre nicols croisés), ce qui nous a fortement gênés pour pointer les raies au-delà de 2 700 Å vers l'ultraviolet. La structure vibrationnelle étudiée s'étend donc sur 2 000 cm^{-1} environ seulement.

Plusieurs raies excitoniques (huit en tout) servent d'origines à cette structure vibrationnelle; ce sont les raies correspondant aux niveaux $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$, $n = 5$, $n = 7$, $n = 9$ et $n = \infty$ ainsi qu'un sous-niveau du niveau $n = 3$ (35 114 cm^{-1}).

Cinq fréquences vibrationnelles interviennent. Ce sont : 280 cm^{-1} (mF), 417 cm^{-1} (FF), 463 cm^{-1} (mf) 532 cm^{-1} (F) et 560 cm^{-1} (F). Sur 61 raies pointées, 59 ont été expliquées convenablement avec cette interprétation (écart maximal entre ν' calculé et ν' observé : 3 cm^{1-}; écart quadratique moyen : 1,44 cm).

Un fait nous semble mériter une remarque particulière : alors que pour les corps précédemment étudiés [(7), (8)] le niveau 3 était attribué à la première raie ou bande d'absorption très forte, ici la raie 35136 cm^{-1} est interprétée comme étant le niveau $n = 4$.

D'autre part et dans le même ordre d'idées, ici ce sont les niveaux 2 et 4 qui servent le plus souvent d'origines et non plus le niveau 3.

Malgré ces quelques différences, l'essentiel des conclusions des articles précédents reste valable :

— Le début du spectre d'absorption est composé de raies réparties selon une loi quasi hydrogénoïde.

— Plusieurs niveaux comportent des sous-niveaux. L'interprétation initialement avancée de ce phénomène (6), ne nous satisfait plus totalement (9).

— Le fait d'admettre plusieurs origines à l'absorption permet d'expliquer avec une précision remarquable l'ensemble de la structure vibrationnelle.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) O. Schnepp, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 56.
(2) O. Schnepp et D. S. Mc Clure, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 83.
(3) P. Pesteil, *J. Chim. Phys.*, 59, 1961, p. 661.
(4) V. L. Broude, *Zhur. Ekspti. Teoret. Fiz.*, 22, 1952, p. 600.
(5) O. Schnepp, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 48.
(6) A. Ciais et P. Pesteil, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 849.
(7) M. Bénarroche, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1406.
(8) M. Bénarroche, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3520.
(9) M. Bénarroche, A. Ciais et P. Pesteil, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 812.

(Laboratoire de Physique P. C. B. I., Faculté des Sciences, Marseille.)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Effet Raman stimulé.* Note (*) de Mme **Geneviève Rivoire** et M. **René Dupeyrat**, présentée par M. Jean Lecomte.

Un article récent (1) et plusieurs communications du 3e Congrès d'Électronique quantique ont attiré l'attention sur l'effet Raman stimulé. A partir du Mémoire de Placzek (1934), il est possible de dégager simplement quelques lois et de mettre en évidence la notion de seuil pour la stimulation.

Placzek a donné, dans son Mémoire de 1934 (2), la forme générale de la probabilité de diffusion Raman.

$$W_{kn}=\frac{16\pi^4}{h^2}\sum_j\sum_{j'}\iiint \rho_j(\nu,\omega)\left\{\frac{h\nu'^3}{c^3}+\rho_{j'}(\nu',\omega')\right\}|\mathcal{E}_{kn}^{\alpha k' j'}|^2\,d\nu\,d\omega\,d\omega', \tag{1}$$

avec les notations suivantes :

k, état initial de la molécule; n, état final; ν, fréquence du rayonnement excitateur; ν', fréquence du rayonnement diffusé;

$\rho_j(\nu, \omega)\,d\nu\,d\omega$, densité d'énergie du rayonnement excitateur de polarisation j, contenu dans un intervalle de fréquence $d\nu$ et dans un angle solide $d\omega$;

$\rho_{j'}(\nu', \omega')\,d\nu'\,d\omega'$, même définition que pour $\rho_j(\nu, \omega)\,d\nu\,d\omega$, pour le rayonnement diffusé.

La plupart des travaux publiés jusqu'à ce jour négligent le terme $\rho_{j'}(\nu', \omega')$.

Le rapport des probabilités de diffusion correspondant aux deux termes entre crochets de la formule (1) est $(h\nu'^3/c^3)(1/\rho_{j'})$, identique à celui qu'on trouve dans le cas de l'émission [mémoire d'Einstein (3)].

L'analogie est purement formelle : elle suggère l'utilisation de cavités du type Fabry-Pérot, mais ne comporte pas de possibilité d'inversion de population.

On peut dire que :

— le premier terme représente un effet Raman spontané;

— le second terme représente un effet Raman stimulé.

Le rapport des intensités stimulée et spontanée (I_{st} et I_{sp}) croît comme λ'^3 :

— il croît donc avec la longueur d'onde de la raie excitatrice;

— pour une raie excitatrice donnée, la raie Stokes est plus stimulable que la raie anti-Stokes, ce qui modifie corrélativement le rapport I Stokes/I anti-Stokes

$$\left(\frac{I_{A\text{-}S}}{I_S}\right)_{sp}=\left(\frac{\nu+\nu_{kn}}{\nu-\nu_{kn}}\right)^4 e^{-\frac{h\nu_{kn}}{kT}},$$

$$\left(\frac{I_{A\text{-}S}}{I_S}\right)_{st}=\frac{\nu+\nu_{kn}}{\nu-\nu_{kn}}\,\frac{\rho_{j'}(\nu+\nu_{kn},\omega')}{\rho_{j'}(\nu-\nu_{kn},\omega')}\,e^{-\frac{h\nu_{kn}}{kT}};$$

— pour une raie excitatrice donnée et pour un corps donné, la raie de plus grand ν_{kn} sera plus stimulable.

Il ne semble pas que, pour l'instant, on se soit préoccupé de vérifier ces trois conclusions.

Si l'on place une cuve Raman dans un interféromètre de Fabry-Pérot, on augmente la densité d'énergie du rayonnement stimulateur, et l'on est conduit à introduire la notion de seuil d'excitation, familière aux usagers du laser : le seuil est atteint lorsque le gain de diffusion Raman stimulée obtenu par accroissement de $\rho_{f'}(\nu', \omega')$ compense les pertes de la cavité.

Bilan des pertes :

$$\frac{dE}{dt} = E\frac{(1-R)\,U}{e},$$

E, densité volumique d'énergie à l'intérieur de la cavité

$$E = \rho(\nu')\,\overline{\Delta\nu'};$$

$\overline{\Delta\nu'}$, largeur moyenne de la raie Raman stimulée;
R, coefficient de réflexion des lames de l'interféromètre;
e, distance de ces lames;
U, vitesse de propagation de l'énergie dans l'interféromètre (en diffusion Raman on ne se trouve pas généralement dans une bande d'absorption).

Bilan des gains :

$$\frac{dE}{dt} = N\,(W_{kn})_{st} \times h\nu',$$

N, nombre de molécules dans l'état initial k par unité de volume à l'intérieur de l'interféromètre.

Le seuil est obtenu pour :

$$N\,(W_{kn})_{st} \times \frac{h\nu'}{\overline{\Delta\nu'}} = (1-R)\,\frac{U}{e}$$

ou encore

$$P_{sp} = \frac{(1-R)\,U}{e} \times \frac{8\pi h}{\lambda'^3}\,\overline{\Delta\nu'}\,V, \tag{2}$$

où P_{sp} désigne la puissance diffusée spontanément et dans tout l'espace par un volume V égal au volume éclairé compris à l'intérieur de l'interféromètre en l'*absence de lames réflectrices.*

De même que dans le cas de l'effet laser ([4]), une puissance de pompage minimale est nécessaire à l'obtention du seuil, dans le cas de la diffusion Raman stimulée, une « puissance spontanée » minimale — ou encore une puissance excitatrice minimale — doit être apportée pour franchir

le seuil. Une application numérique de la formule (2) montre que les valeurs de P exigées ne peuvent être obtenues qu'avec des sources excitatrices très puissantes (lasers déclenchés par exemple).

Les vérifications des propriétés énoncées ci-dessus sont en cours; elles sont faites à l'aide de différents montages, combinaisons de plusieurs cuves Raman, cuves à miroirs, etc.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) G. ECKHARDT, R. W. HELLWARTH, F. J. MC CLUNG, S. E. SCHWARZ, D. WEINER et E. J. WOODBURY, *Phys. Rev. Letters*, 9, n° 11, 1962, p. 455.

(2) PLACZEK, *Marx's Handb. Radiol.*, 6, n° 2, 1934, p. 205 et suiv.

(3) EINSTEIN, *Z. Physik*, octobre 1923, p. 301.

(4) SCHALOW et TOWNES, *Phys. Rev.*, n° 6, 1958, p. 1940.

(*Laboratoire d'Optique de la Faculté des Sciences de Reims*, 3, *rue Arthur-Decès, Reims, Marne.*)

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Irradiation aux neutrons de couches semi-transparentes à émission photoélectrique.* Note (*) de M. **Pierre Néel**, présentée par M. André Lallemand.

Une irradiation aux neutrons rapides de cellules photoélectriques à couches semi-transparentes provoque une exaltation de la sensibilité totale décroissant ensuite progressivement avec le temps. La forme de la courbe de sensibilité spectrale n'est pas sensiblement modifiée.

Devant l'intérêt des résultats obtenus dans le domaine de la physique du solide à la suite d'irradiations dans le flux de neutrons rapides d'un réacteur nucléaire, nous avons effectué de telles irradiations sur des couches photoémissives.

Les couches étudiées appartenaient aux types Cs_3Sb, K_3Sb et aux types multialcalins $(Na_2K)Sb$ et $(Na_2K)CsSb$. Elles ont été évaporées dans des ampoules de verre ordinaire selon les méthodes classiques utilisées au Laboratoire de Physique astronomique. Les alcalins ont été évaporés sous bon vide (10^{-7} mm de mercure) à l'aide d'évaporateurs mobiles de façon à permettre un bon dosage des quantités déposées. Nous avons préparé pour chaque type des lots de cinq cellules aussi semblables que possible, dont trois ont été irradiées et deux conservées comme témoin.

Les irradiations ont été effectuées au Centre d'Études nucléaires de Grenoble dans la pile piscine *Mélusine I* qui se prête particulièrement bien à ce genre d'expériences : les cellules, fixées sur un bâti d'aluminium, sont simplement plongées dans la piscine à une distance convenable du cœur. Les résultats exposés ici sont relatifs à des flux intégrés de $8,4.10^{13}$ neutrons rapides par centimètre carré. Cette valeur, faible vis-à-vis de celles qui provoquent des dégâts dans les solides, est toutefois de l'ordre de grandeur de celles qui donnent des résultats significatifs dans les semiconducteurs.

L'irradiation ne modifiait pas l'aspect des couches photoélectriques semi-transparentes, mais noircissait le verre du ballon d'une manière importante : il en a été tenu compte dans les mesures. Nous avons constaté l'existence d'une radioactivité induite, décroissant avec une pseudopériode de 5 jours s'allongeant progressivement jusqu'à 10 jours, qui atteignait encore au contact 10 à 20 mR/h 10 jours après l'irradiation. Les composants de la couche elle-même ne jouent qu'un rôle secondaire dans cette émission, car leur masse est très faible.

D'une manière générale, nous avons constaté que l'irradiation provoquait une augmentation de la sensibilité totale des cellules décroissant ensuite avec le temps progressivement.

Pour déterminer si cette augmentation était liée à un déplacement du seuil, nous avons comparé les sensibilités spectrales avant et après

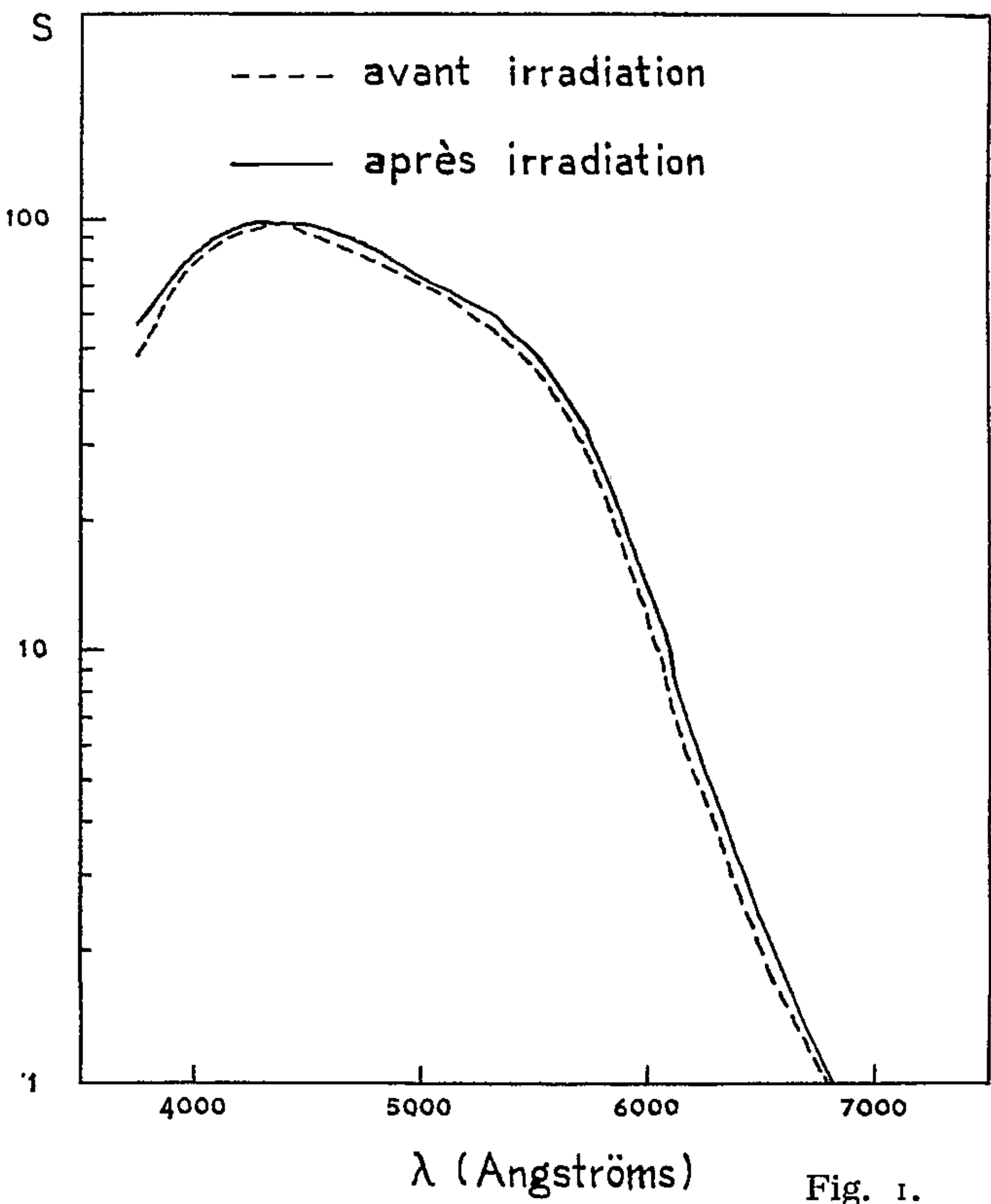

S
---- avant irradiation
—— après irradiation
100
10
1
4000
5000
6000
7000
λ (Angströms)

Fig. 1.

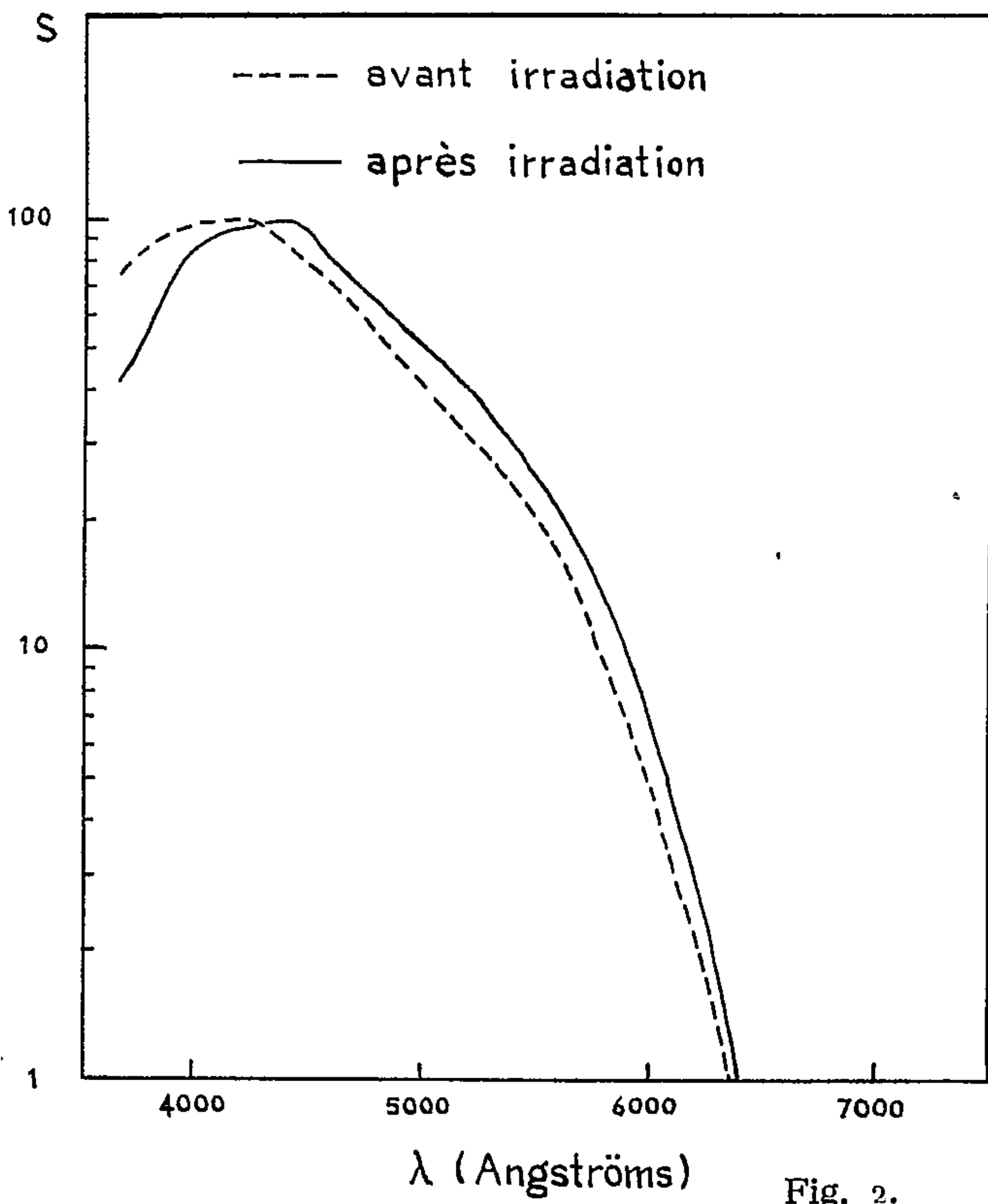

S
---- avant irradiation
—— après irradiation
100
10
1
4000
5000
6000
7000
λ (Angströms)

Fig. 2.

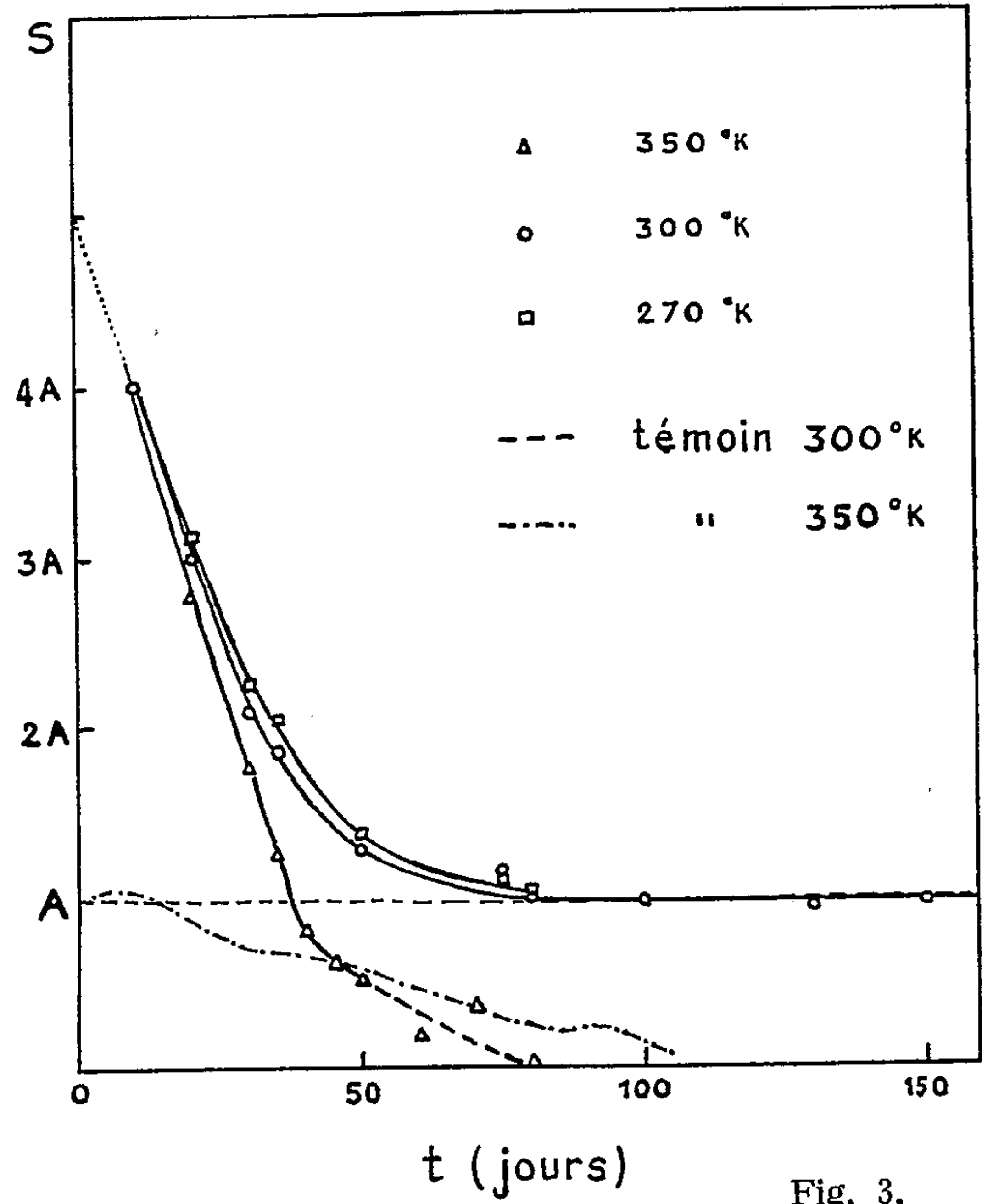

S
4A
3A
2A
A
350 °K
300 °K
270 °K
témoin 300°K
" 350°K
0
50
100
150
t (jours)

Fig. 3.

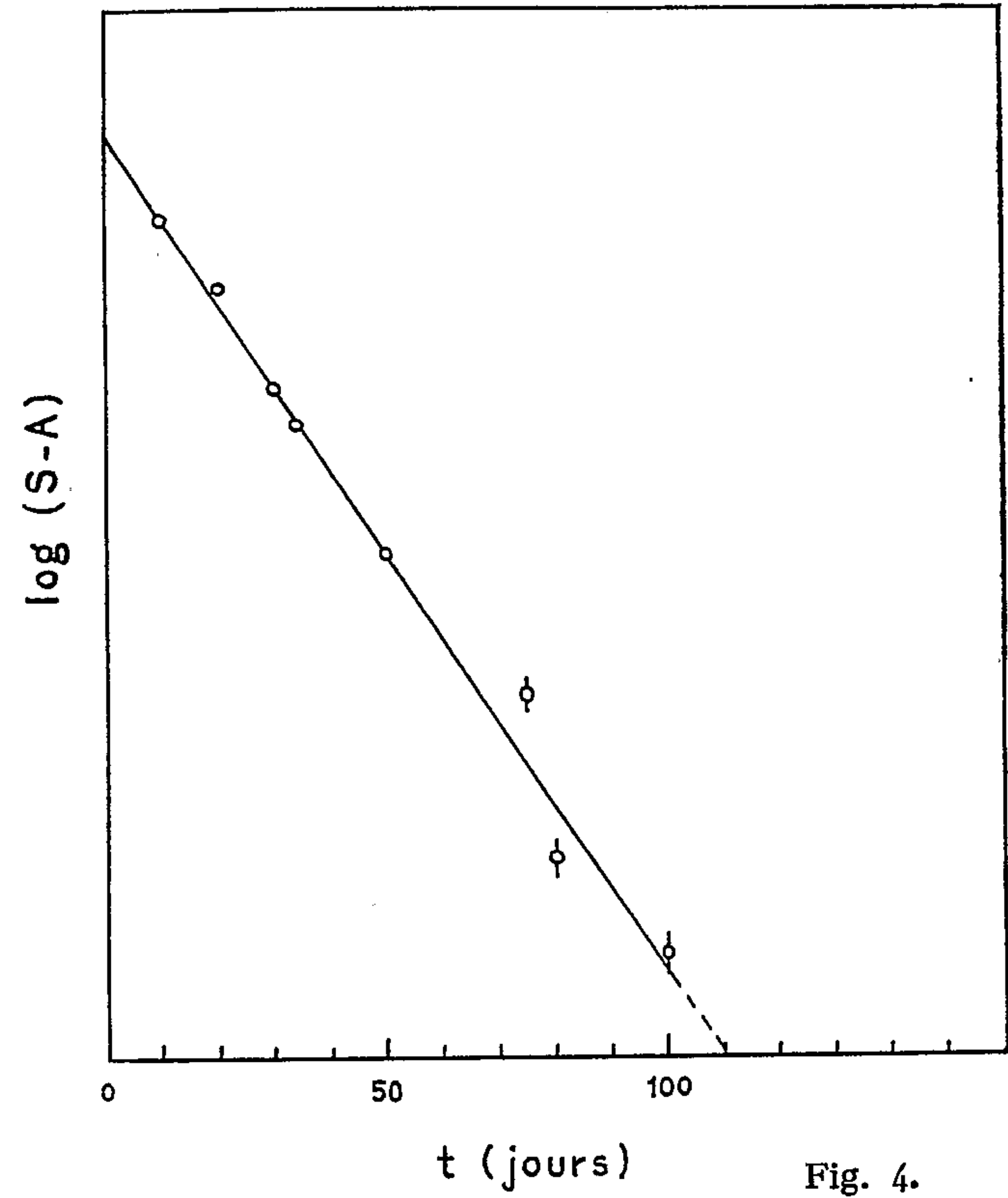

log (S-A)
0
50
100
t (jours)

Fig. 4.

irradiation. Nous avons alors constaté que les courbes de sensibilité spectrales conservent sensiblement leur forme après irradiation : seul le maximum de sensibilité paraît légèrement déplacé vers les grandes longueurs d'onde tandis que le seuil n'est pratiquement pas modifié. La figure 1 relative à une cellule Cs_3Sb et la figure 2 relative à une cellule bi-alcaline donnent des exemples de ce comportement : les courbes ont été tracées en coordonnées semi-logarithmiques en fixant arbitrairement à 100 la valeur de la sensibilité maximale pour chaque courbe.

Nous avons alors étudié l'évolution avec le temps de la sensibilité en lumière monochromatique pour une longueur d'onde voisine de celle qui correspond au maximum de sensibilité : 4 400 Å par exemple pour Cs_3Sb. Comme les résultats précédents le montrent, cette sensibilité varie à peu près proportionnellement à la sensibilité totale. Les cellules sont conservées à température constante, 270, 300 ou 350°K, et sont mesurées à la température ambiante. La sensibilité des témoins est prise comme unité. Pour éviter de manipuler des cellules trop actives les premières mesures ne sont faites que dix jours après irradiation.

La figure 3 résume les résultats obtenus pour une cellule Cs_3Sb. On constate qu'à 350°K la cellule s'altère et perd définitivement toute sensibilité, comme le font les témoins dans les mêmes conditions. Au contraire, à 270°K la sensibilité que l'irradiation avait multipliée par un facteur de plus de 4 décroît continuellement avec le temps et reprend au bout d'une centaine de jours la valeur A qu'elle avait avant irradiation. Cette variation avec le temps t de la sensibilité S peut se représenter par une formule du type

$$S = A + B e^{-\frac{t}{\theta}}$$

comme le montre la figure 4 où est représenté $\log(S - A)$ en fonction de t. On obtient une droite dont la pente correspond sensiblement à $\theta = 15$ jours. La période θ augmente quand la température diminue. Des mesures précises sont en cours.

(*) Séance du 18 février 1963.

(*Observatoire de Paris*
et *Centre d'Études nucléaires de Grenoble*.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Diffusion à l'état solide entre des matériaux semi-conducteurs.* Note (*) de Mme **Huguette Rodot** et M. **Jean Henoc**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Afin d'obtenir des transitions continues entre composés, dont la pureté et l'état cristallin puissent être contrôlés, nous avons étudié les possibilités de diffusion entre deux semi-conducteurs à l'état solide.

Notre attention s'est portée sur des matériaux qui formaient entre eux des solutions solides en toutes proportions, tels que Ge-Si, InSb-GaSb, PbTe-GeTe, HgTe-CdTe, (tableau I); ce dernier cas a été traité de façon plus détaillée.

Étude sur HgTe-CdTe. — Des parallélépipèdes de HgTe et CdTe, de 10 × 4 × 2 mm, sont maintenus en contact l'un avec l'autre à l'intérieur d'un tube de quartz scellé. Les faces en contact sont auparavant polies le plus parfaitement possible. L'ensemble est chauffé dans un four à résistance à des températures et pendant des temps variables. Les résultats de ces traitements ont été étudiés par micrographie et microanalyse électronique (sonde Castaing). Pour cette dernière, les conditions expérimentales étaient les suivantes : tension accélératrice des électrons 29 kV; raie analysée : Hg L α_1; détecteur : compteur proportionnel au xénon, analyseur en quartz Johansson $(10\bar{1}1)$.

Pour un traitement de 48 h à 550°C par exemple, on observe, avec un faible grossissement, que les plaquettes sont soudées ensemble suivant

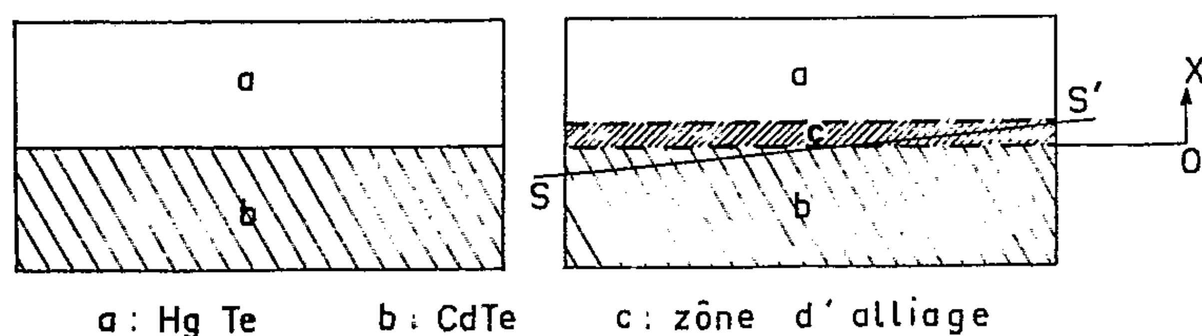


Fig. 1.

la figure 1. Par micrographie sur une section, on obtient le cliché de la figure 2. Sur la figure 1, il est visible qu'il entre dans la zone alliée un pourcentage élevé de HgTe par rapport à CdTe. Les profits de concentration de la zone alliée, déterminés par des analyses à la sonde Castaing, sur des sections telles que SS' (*fig.* 1), précisent ces observations (*fig.* 3). Nous caractériserons ce phénomène d'alliage, en étudiant la largeur de la zone diffusée x, en fonction du temps t et de la température de traitement T. Afin de pouvoir comparer à une diffusion classique, nous avons porté, pour des concentrations C données, d'une part $\log x$ en fonction de $\log t$ (*fig.* 4), et d'autre part $\log x$ en fonction de I/T (*fig.* 5). Toutes les courbes

des figures 4 et 5 présentent deux pentes; le changement de pente, dans les deux cas, se produit pour une même largeur $x = x_0$ qui ne dépend que de C. Le domaine $x > x_0$ est celui d'une diffusion de type classique, comme

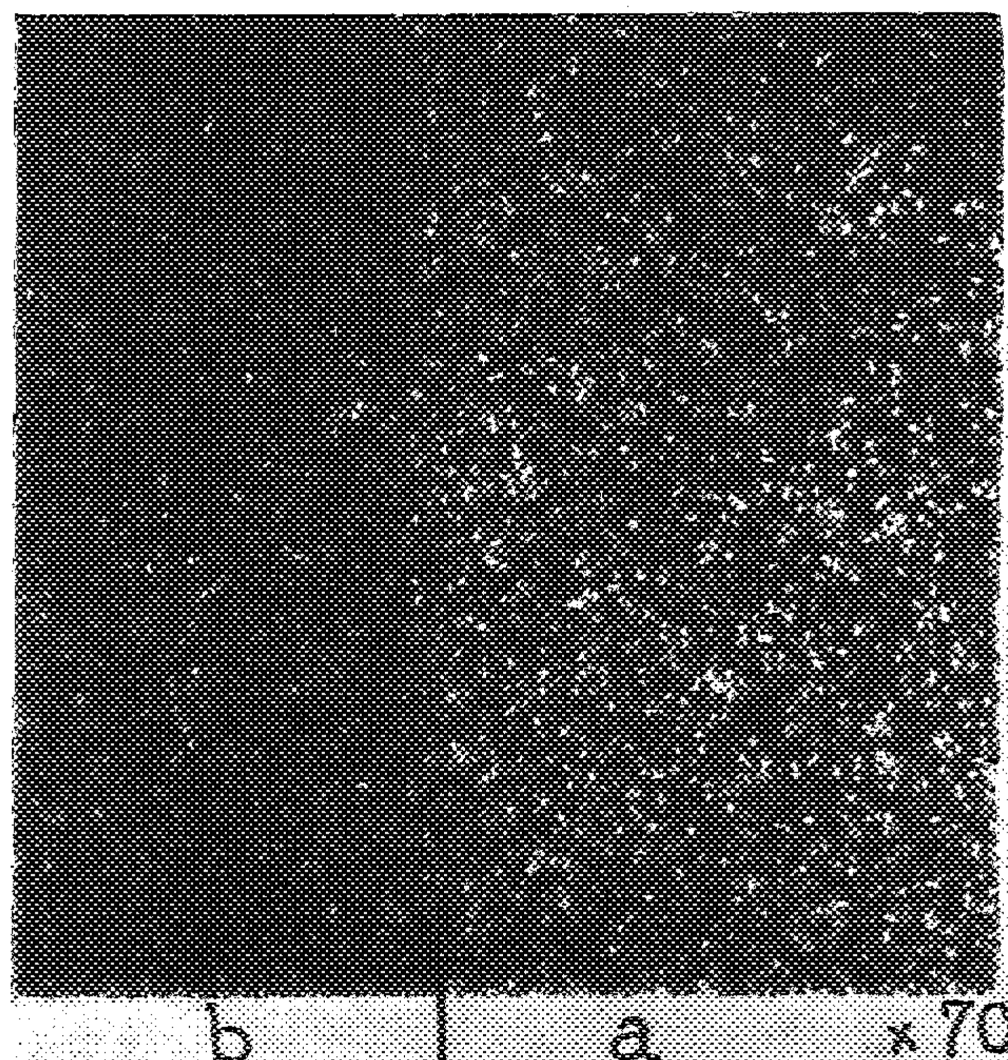


Fig. 2.

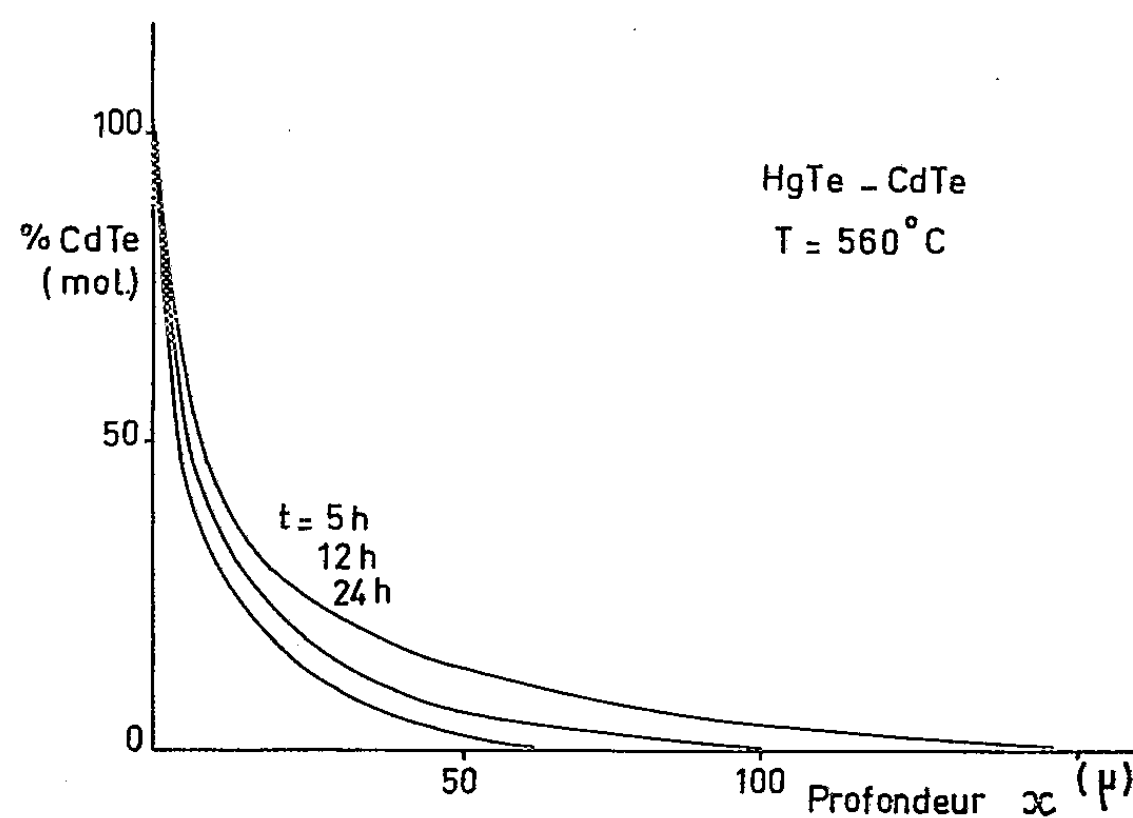


Fig. 3.

le montre la figure 4. L'interprétation de la cassure pourrait être la suivante : les deux limites de la zone d'alliage se déplacent; mais comme nous l'avons constaté, la diffusion vers CdTe est très faible. Il en résulte que l'influence de ce front de diffusion est relativement importante pour de faibles largeurs

diffusées $x < x_0$; la pente P_1 de la figure 5 définit donc une certaine moyenne de coefficients de diffusion sur les deux fronts. Par contre si $x > x_0$, on

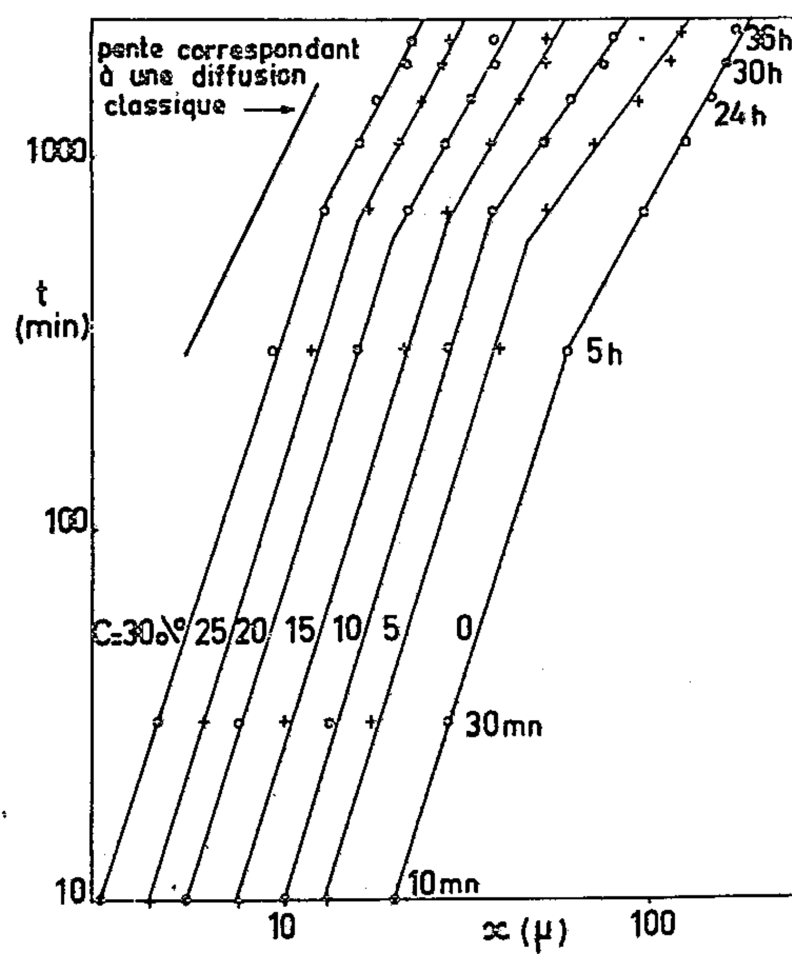


Fig. 4.

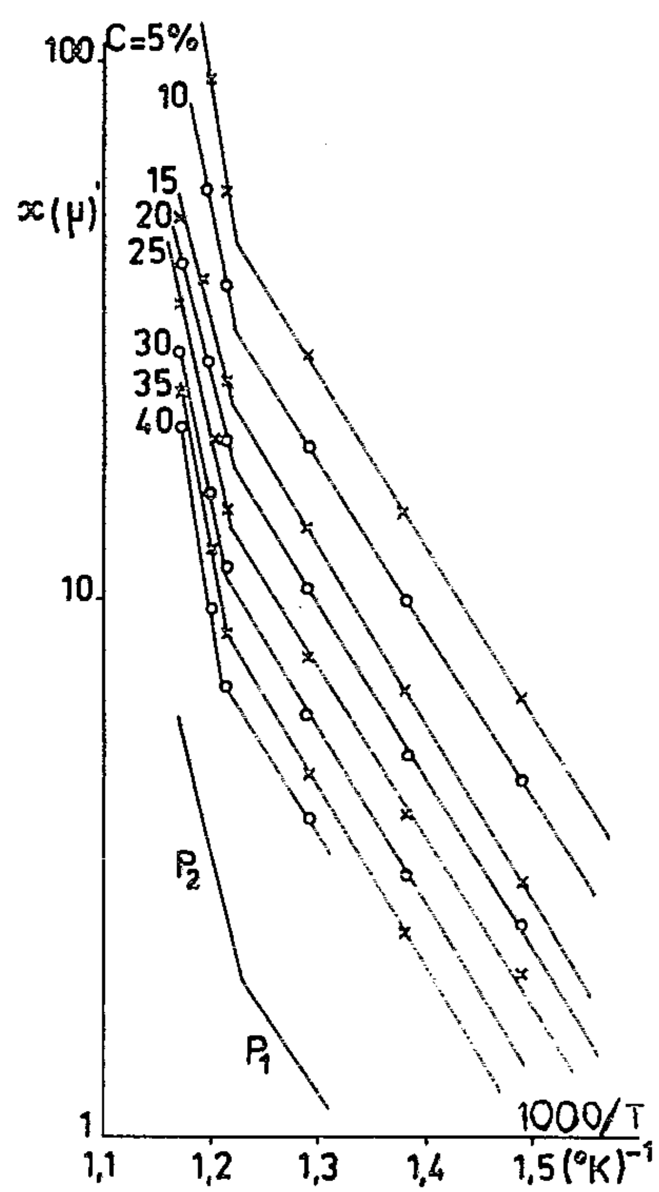


Fig. 5.

peut traiter le phénomène comme une simple diffusion de CdTe dans HgTe, dont le coefficient de diffusion est défini par la pente P_2.

Étude sur d'autres matériaux. — Des expériences similaires sur PbTe et GeTe ont montré qu'il pouvait se produire une diffusion à 650°C en 24 h. Les essais sur InSb-GaSb et Si-Ge se sont révélés peu fructueux. On remarquera (tableau I) que nos essais ont été positifs lorsque les paramètres de réseau, non seulement étaient assez proches, mais aussi variaient dans le même sens que les températures de fusion.

TABLEAU I.

Matériaux.	Structure.	Paramètre (Å).	Température de fusion (°C).
HgTe	Blende zinc	6,429	670
CdTe		6,477	1 090
IdSb	Blende zinc	6,475	530
GaSb		6,105	706
PbTe	Na Cl	6,45	917
GeTe		5,986	725
Si	Diamant	5,417	1 430
Ge		5,647	900

Conclusion. — On peut réaliser, sous certaines conditions, des diffusions intercristallines entre des matériaux semi-conducteurs. Le cas de HgTe et CdTe est particulièrement favorable et nous avons obtenu ainsi quelques indications sur le mécanisme de ce genre de diffusion.

(*) Séance du 18 février 1963.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Les manganites de terres rares et d'yttrium : une nouvelle classe de ferroélectriques*. Note (*) de MM. **Félix Bertaut**, **Francis Forrat** et **Pao Fang**, transmise par M. Louis Néel.

Introduction. — Les oxydes des métaux de transition trivalents $B = Ti^{3+}$, V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Rh^{3+} forment avec les terres rares et l'yttrium des composés BTO_3 (T = terre rare et Y) appartenant à la famille des pérovskites déformés et cristallisant dans le groupe d'espace P*bnm* [(1), (2)]. Les manganites $MnTO_3$ forment encore des composés isotypes des précédents (3), c'est-à-dire centrosymétriques, lorsque le rayon de Goldschmidt r (T) est supérieur à 1,07 Å.

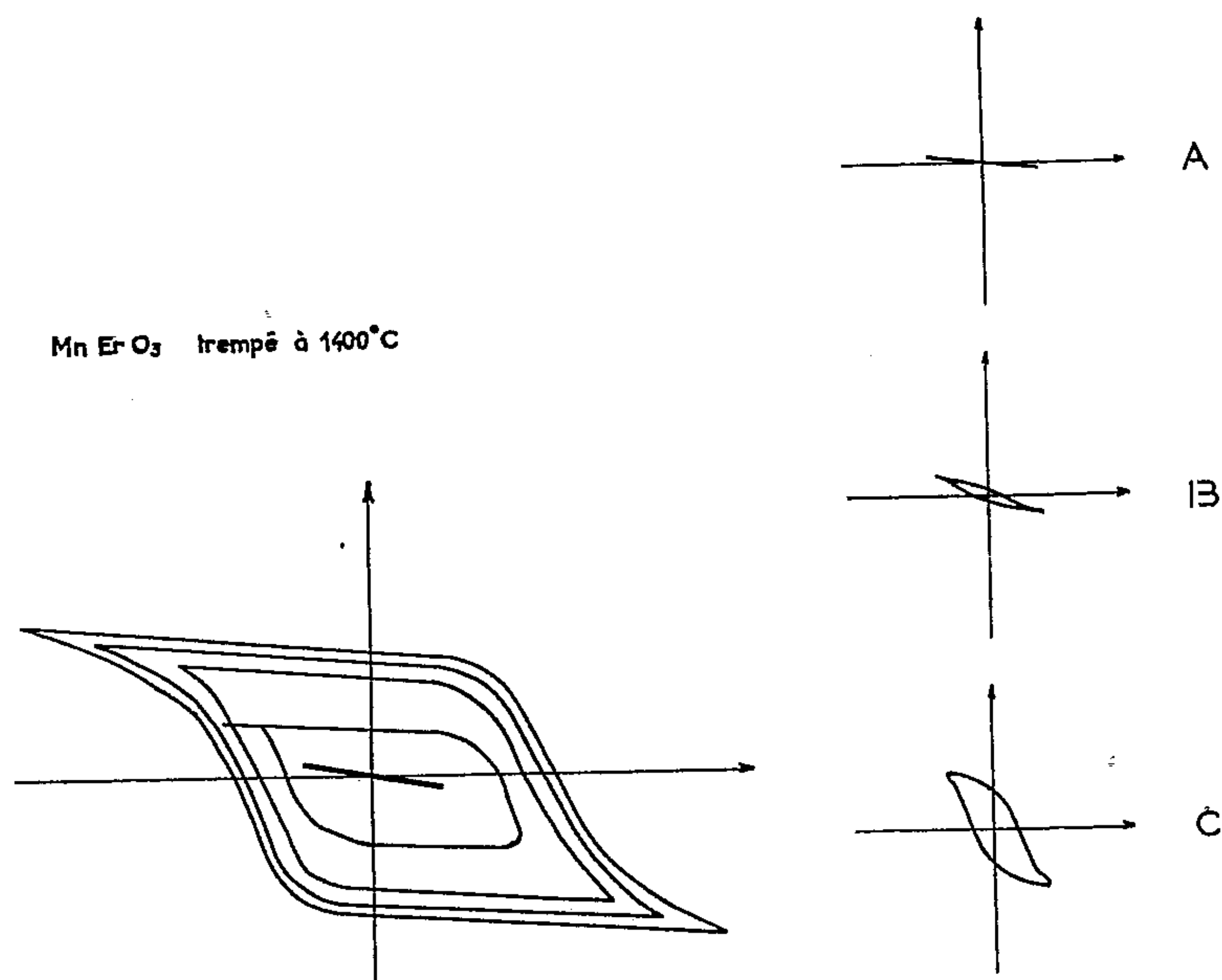


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Évolution des cycles d'hystérèse en fonction du champ appliqué. Ordonnées : polarisation; abscisses : champ (unités arbitraires; cristal de $MnErO_3$).

Fig. 2. — Évolution du cycle d'hystérèse en fonction de la température t à champ maximal fixé. A, température de l'air liquide; B, $t = -100°C$; C, ambiante (cristal de $MnErO_3$).

Par contre, quand r (T) < 1,07 Å, c'est-à-dire pour T = Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y, *un nouveau type de structure apparaît*, cristallisant dans le groupe hexagonal *non centrosymétrique* $P\,6_3\,cm$. La structure, décrite en détail dans la référence (4), possède la particularité d'avoir des polyèdres de coordinence de 5 atomes d'oxygène (bipyramides triangulaires) autour de Mn et de 7 atomes d'oxygène autour de T.

$YMnO_3$ est bimorphe. Le paramètre de tolérance de Goldschmidt y atteint, dans la forme pérovskite, la valeur exceptionnellement grande de 1,14 de sorte que la transition vers un autre type de structure n'est pas inattendue.

Préparation de monocristaux. — Deux méthodes (5) ont été employées :

a. Méthode de précipitation par refroidissement lent entre 1 400 et 1 000°C d'une solution sursaturée de Mn_2O_3, T_2O_3 dans Bi_2O_3.

b. Méthode de transport par fusion d'un mélange de Mn_2O_3, T_2O_3 et de Bi_2O_3, suivie de l'évaporation de Bi_2O_3 à 1 450°C. L'analyse spectroscopique des cristaux indique une teneur en Bi inférieure à 1 %.

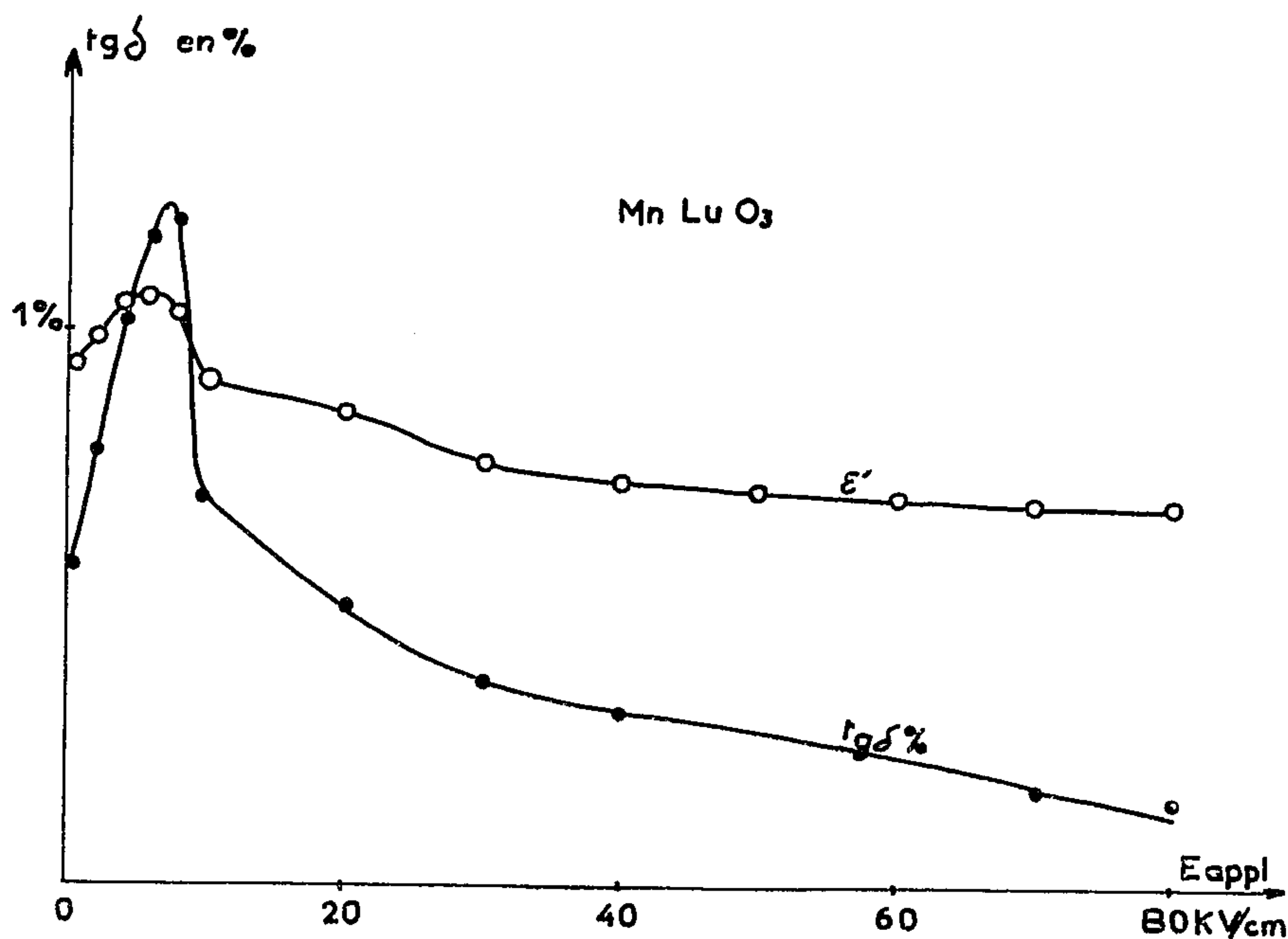


Fig. 3.

● tg δ en fonction du champ appliqué (δ, angle de perte).
○ ε' (en unités arbitraires) en fonction du champ appliqué (cristal de $MnLuO_3$).

Propriétés. — *Morphologie.* — Les cristaux sont des plaquettes minces, opaques, d'un noir brillant, d'une épaisseur variant entre 20 μ et 1 mm. La normale à la plaquette coïncide avec l'axe polaire *c*.

Propriétés diélectriques. — Dans l'intervalle de température étudié de 80 à 475°K, les cristaux sont ferroélectriques. A cause des pertes assez considérables à 300°C nous n'avons pu déterminer la température de transition ferro-paraélectrique qui est probablement élevée.

En raison de la structure hexagonale, il ne peut y avoir de domaines à 90°, mais seulement des domaines à 180°. Nous attribuons à cette particularité les champs cœrcitifs relativement élevés de ces substances.

En effet, les premiers cycles d'hystérésis n'apparaissent que pour des champs dépassant quelques kilovolts par centimètre et les cycles d'hystérèse saturés ou presque saturés aux champs élevés montrent des champs coercitifs de 20 à 40 kV/cm, selon la qualité du cristal. La figure 1 illustre l'évolution des cycles d'hystérèse en fonction du champ appliqué. Dans

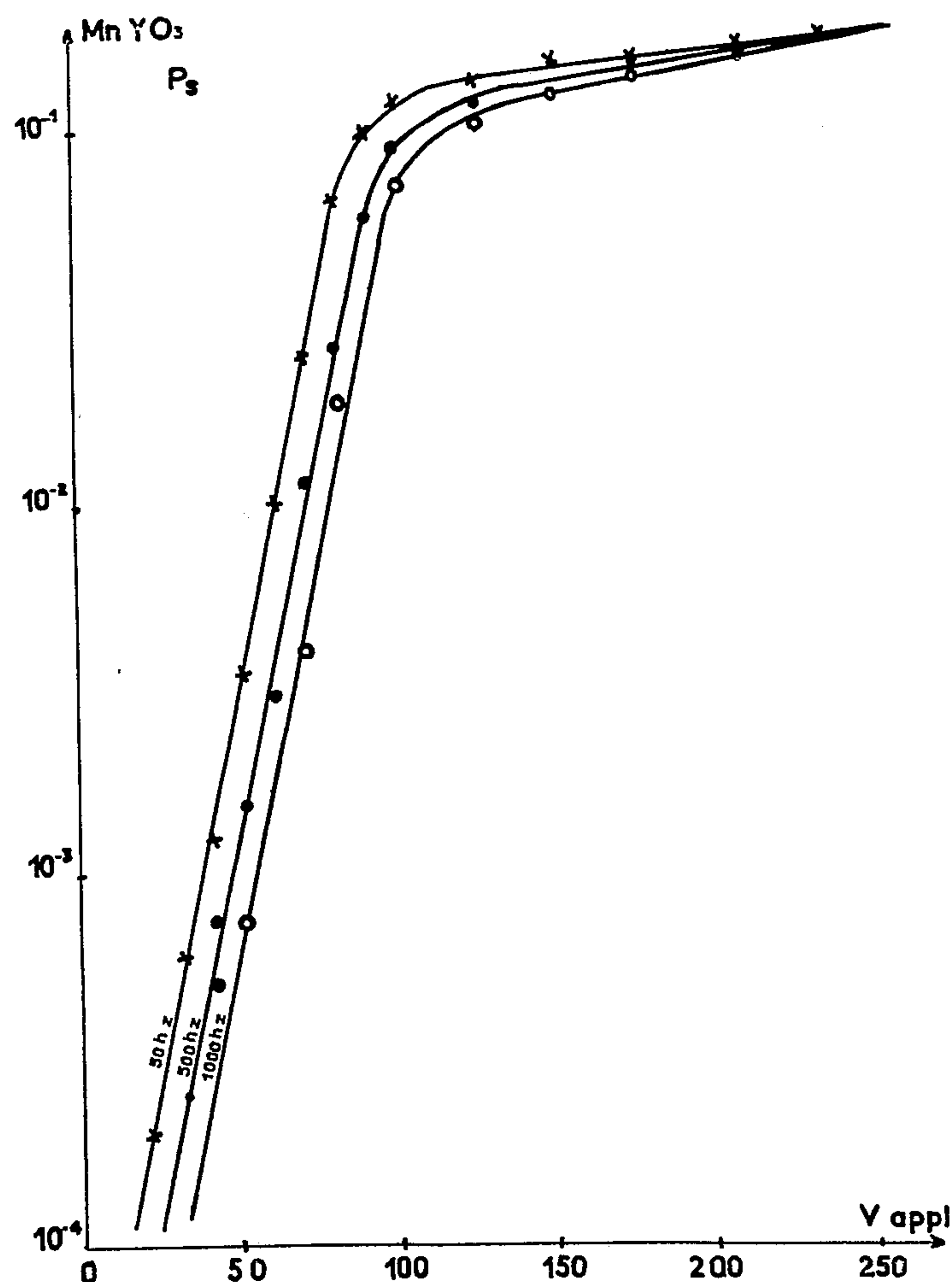


Fig. 4. — Polarisation (unités arbitraires; échelle logarithmique) en fonction du voltage appliqué (cristal de $MnYO_3$; épaisseur : 5/100 de millimètre).

les cristaux lentement refroidis, la formation des cycles d'hystérèse est précédée de l'apparition de boucles doubles (double loops). La figure 2 illustre l'influence de la température pour un même champ maximal appliqué, absence de cycle à la température de l'air liquide à cause du champ coercitif élevé, apparition du cycle à — 100°C et « croissance » du cycle à l'ambiante.

Dans la figure 3 sont présentés ε' et tg δ (ε', partie réelle de ε; δ, angle de perte) qui passent par un maximum à la tension à laquelle apparaissent les cycles. Les figures 4 et 5 représentent pour trois fréquences (50, 1 000

et 10 000 Hz) l'allure de la polarisation (échelle logarithmique) et du champ coercitif en fonction de la tension appliquée. Les meilleurs cristaux ont des polarisations de l'ordre de 2,5 μCb/cm².

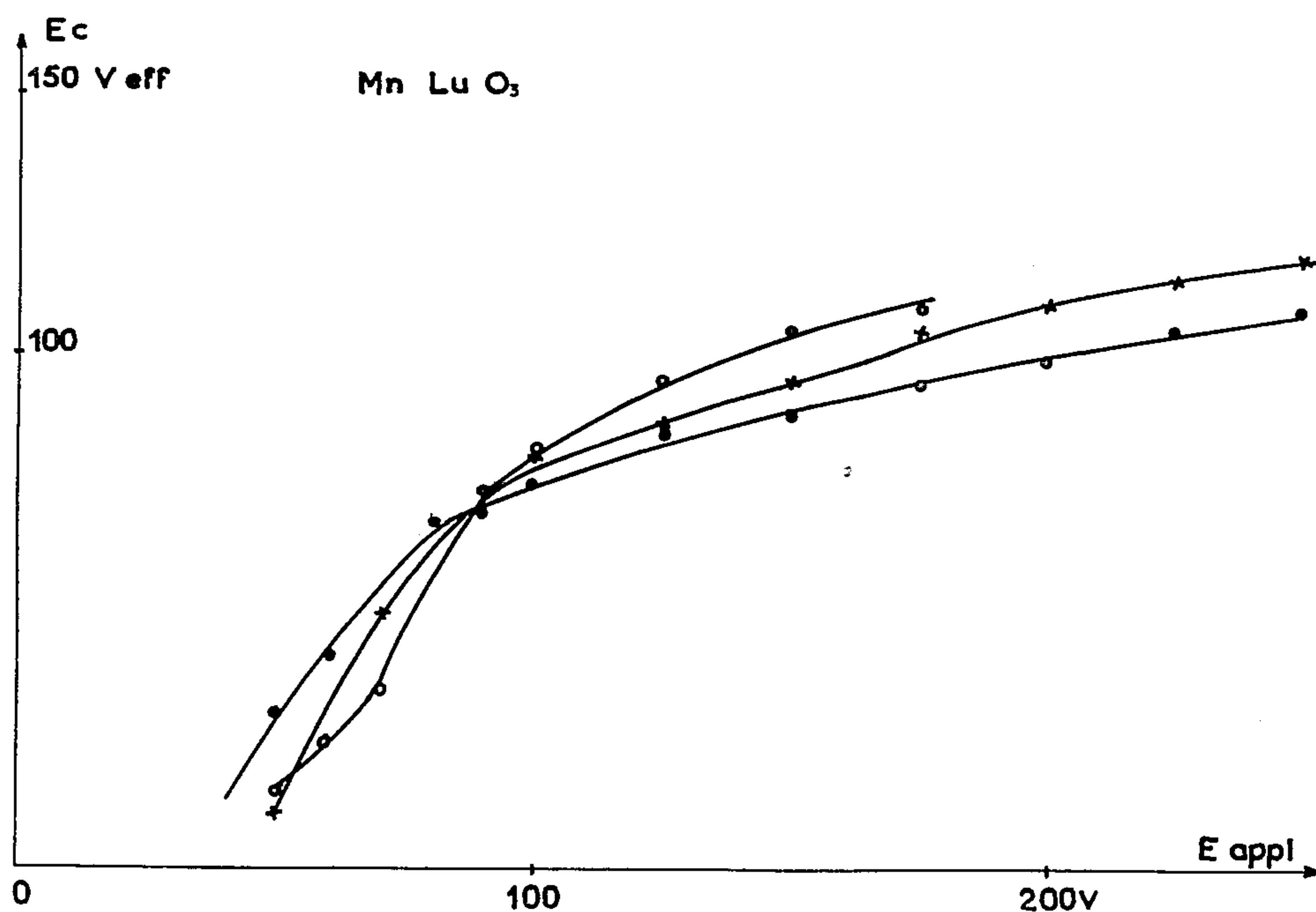


Fig. 5. — Champ coercitif en fonction du voltage appliqué pour diverses fréquences (cristal de $MnLuO_3$; épaisseur : ~ 5/100 de millimètre).
● 50 Hz; × 500 Hz; ○ 1000 Hz.

Les mesures d'absorption dans l'infrarouge montrent une bande voisine de 1 μ et une autre voisine de 14 μ.

La résistivité (6) et le champ coercitif élevés rendent ces matériaux nouveaux intéressants pour les applications. Les propriétés piézoélectriques et magnétiques sont à l'étude, notamment par diffraction neutronique.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) F. Bertaut et F. Forrat, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 129.

(2) S. Geller, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 1236.

(3) F. Forrat, *Thèse*, Grenoble, 1958.

(4) H. L. Yakel, W. C. Kœhler, E. F. Bertaut et F. Forrat, *Acta Cryst.* (sous presse).

(5) E. F. Bertaut et F. Forrat, Brevet français n° D 1270, juin 1961.

(6) Il n'en est pas de même des manganites pérovskites qui renferment souvent Mn^{4+}, ce qui entraîne l'apparition de lacunes, de ferromagnétisme et de propriétés semi-conductrices [*cf.* (3); E. O. Wollan et W. C. Kœhler, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 545 et J. B. Goodenough, *ibid.*, p. 564].

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal et Centre d'Études nucléaires, Grenoble.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Mesure des facteurs de forme électrique et magnétique du proton pour un carré du quadritransfert d'impulsion de* 0,60 Fermi^{-2}. Note (*) de MM. **Boris Dudelzak** et **Pierre Lehmann**, présentée par M. Francis Perrin.

La section efficace de diffusion électron-proton est mesurée à deux angles de diffusion $\theta = 60$ et 150° pour le même quadritransfert $q^2 = 0{,}60$ Fermi^{-2}. On en déduit les facteurs de forme du proton :

$$F_{\text{Magnétique}} = 0{,}904 \quad (\pm 1{,}7\ \%), \qquad F_{\text{charge}} = 0{,}919 \quad (\pm 1{,}2\ \%).$$

L'hypothèse $F_{\text{ch}} = F_{\text{M}}$ est alors confrontée avec ces résultats et des résultats antérieurs obtenus pour $q^2 = 1{,}00$, $2{,}00$ et $2{,}98$ Fermi^{-2}. On trouve que pour $q^2 \leqq 3$ Fermi^{-2} on a $F_{\text{M}}/F_{\text{ch}} = 1 + (0{,}0038 \pm 0{,}0041)\, q^2$.

But de l'expérience. — L'expérience que nous relatons ici a pour but de mesurer les deux facteurs de forme du proton à un quadritransfert q aussi petit que possible en conservant la précision maximale que notre appareillage nous permet d'atteindre, à savoir 2 % dans la détermination des sections efficaces de diffusion.

On sait qu'il faut pour cela, le transfert étant fixé, mesurer la section efficace à deux angles de diffusion. Pour avoir des résultats précis il faut que l'angle en avant soit petit, l'angle en arrière grand. L'angle en arrière maximal que nous pouvons atteindre est $\theta = 150^{\circ}$. On a

$$q^2 = \frac{4 E_0^2 \sin^2 \dfrac{\theta}{2}}{1 + \dfrac{2 E_0}{M} \sin^2 \dfrac{\theta}{2}} \; \frac{1}{(197{,}26)^2};$$

M, masse du proton; E_0, en mégaélectrons-volts; q^2 en Fermi^{-2}; $c = \hbar = 1$.

On voit que, pour avoir un faible transfert, il faut que l'énergie des électrons incidents E_0 soit faible.

Pratiquement on est limité à $E_0 \sim 80$ MeV. Pour des énergies plus faibles une erreur supplémentaire due à la diffusion multiple viendrait entacher nos mesures de charge intégrée et partant de section efficace. Ces considérations déterminent le quadritransfert minimal pour lequel nous pouvons mesurer les deux facteurs de forme avec la précision voulue : $q^2 = 0{,}60$ Fermi^{-2}.

Nous ne décrivons pas ici ni le dispositif expérimental ni la méthode utilisée, pas plus que les nombreuses corrections qu'on doit appliquer aux résultats des mesures afin d'aboutir à la section efficace de diffusion.

Dans des publications antérieures [(1), (2)], on trouvera ces questions décrites en détail. On y trouvera aussi une analyse des erreurs. Disons seulement que nos mesures sont des mesures absolues, les erreurs correspondent à un écart type et rappelons que le faisceau d'électrons est fourni

par l'accélérateur linéaire d'Orsay. La dispersion en énergie des électrons incidents était dans cette expérience $\Delta E_0/E_0 = 0{,}2\ \%$.

Valeur des deux facteurs de forme du proton pour $q^2 = 0{,}60$ Fermi^{-2}. — Nous trouvons :

Diffusion en avant :

$$\theta = 60^\circ\ E_0 = 159{,}1\ \text{MeV}, \qquad \frac{d\sigma}{d\Omega} = 2{,}06.10^{-30}\ \text{cm}^2/\text{srad} \quad (\pm 2{,}0\ \%);$$

Diffusion en arrière :

$$\theta = 150^\circ\ E_0 = 86{,}3\ \text{MeV}, \qquad \frac{d\sigma}{d\Omega} = 9{,}48.10^{-32}\ \text{cm}^2/\text{srad} \quad (\pm 1{,}8\ \%).$$

Les facteurs de forme sont déterminés à partir des sections efficaces par la formule de Rosenbluth qui contient deux facteurs de forme F_1 et F_2 fonctions seulement du quadritransfert. Au lieu de F_1 et F_2 il est préférable de considérer les facteurs de forme F_{charge} et $F_{\text{Magnétique}}$ qui sont des combinaisons linéaires des précédents et s'écrivent

$$F_{ch} = F_1 - \frac{q^2}{4M^2} k F_2, \qquad F_M = \frac{F_1 + kF_2}{1+k},$$

avec la normalisation : $q^2 = 0$, $F_{ch} = F_M = 1$; k, moment magnétique anormal du proton.

La considération de F_{ch} et F_M a un double avantage. D'une part, d'après Sachs ([3]), ces quantités représentent les transformées de Fourier respectivement de la distribution de charge et de courant dans le proton. D'autre part, la formule de Rosenbluth prend une forme plus simple, il est plus facile d'en déduire les facteurs de forme et surtout les erreurs sur ceux-ci. Elle s'écrit

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\Big/\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{\text{Mott}} = (A F_{ch}^2 + AB F_M^2) + 2B F_M^2 \operatorname{tg}^2\frac{\theta}{2},$$

avec

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{\text{Mott}} = \left(\frac{e^2}{2E_0}\right)^2 \frac{\cos^2\frac{\theta}{2}}{\sin^4\frac{\theta}{2}} \frac{1}{1 + \frac{2E_0}{M}\sin^2\frac{\theta}{2}};$$

$$A = \frac{1}{1 + \frac{q^2}{4M^2}}, \qquad B = \frac{q^2}{4M^2}(1+K)^2.$$

Pour une valeur donnée du quadritransfert il suffit de porter le rapport $(\partial\sigma/d\Omega)/(\partial\sigma/d\Omega)_{\text{Mott}}$ en fonction de $\operatorname{tg}^2(\theta/2)$ et de faire passer une droite par les points obtenus. La pente de la droite donne $2B F_M^2$, l'ordonnée à l'origine donne $A F_{ch}^2 + AB F_M^2$, d'où les deux facteurs de forme.

Pour la valeur $q^2 = 0{,}600$ Fermi^{-2} nos résultats s'écrivent :

$$\theta = 60^\circ, \qquad \frac{d\sigma}{d\Omega}\Big/\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{\text{Mott}} = 0{,}910 \quad (\pm 2{,}2\ \%);$$

$$\theta = 150^\circ, \qquad \frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\Big/\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Mott}} = 2{,}060 \quad (\pm 2{,}0\ \%).$$

Soit finalement, d'après la méthode ci-dessus exposée :

$$q^2 = 0{,}600 \text{ Fermi}^{-2} \quad (\pm 1\,\%),$$

$$F_M = 0{,}904 \quad (\pm 1{,}7\,\%), \qquad F_{ch} = 0{,}919 \quad (\pm 1{,}2\,\%),$$

$$\frac{F_M}{F_{ch}} = 0{,}984 \quad (\pm 2{,}3\,\%).$$

Validité de l'hypothèse $F_{ch} = F_M$ *pour* $q^2 \leqq 3$ Fermi^{-2}. — L'hypothèse avancée par Barnes ([4]) : $F_{ch} = F_M$ permettrait, si elle était vérifiée, de décrire le comportement électromagnétique du proton en introduisant un seul facteur de forme. Cette relation n'est pas incompatible avec l'ensemble des résultats expérimentaux qui vont, en tenant compte des derniers résultats de Cornell, jusqu'à $q^2 = 45$ Fermi^{-2}. Cependant, un écart d'environ 10 % n'est pas exclu, étant donné la dispersion des résultats et les erreurs sur ceux-ci.

Il nous a donc semblé opportun de confronter cette relation avec nos résultats obtenus dans la région de faibles transferts $q^2 \leqq 3$ Fermi^{-2}.

Les résultats trouvés antérieurement [([1]), ([2])] pour $q^2 = 1{,}00$; $2{,}00$ et $2{,}98$ Fermi^{-2} ont été exprimés en termes de F_M/F_{ch}. Il s'y ajoute le résultat pour $q^2 = 0{,}60$ de l'expérience ci-dessus relatée.

On a

$$q^2 = 0{,}60, \qquad \frac{F_M}{F_{ch}} = 0{,}984 \quad (\pm 2{,}3\,\%);$$

$$q^2 = 1{,}00, \qquad \frac{F_M}{F_{ch}} = 1{,}020 \quad (\pm 1{,}6\,\%);$$

$$q^2 = 2{,}00, \qquad \frac{F_M}{F_{ch}} = 1{,}021 \quad (\pm 1{,}9\,\%);$$

$$q^2 = 2{,}98, \qquad \frac{F_M}{F_{ch}} = 1{,}004 \quad (\pm 1{,}4\,\%).$$

Pour $q^2 = 0$ on doit avoir

$$\frac{F_M}{F_{ch}} = 1 :$$

En négligeant les termes d'ordre supérieur à q^2, F_M/F_{ch} est nécessairement de la forme

$$\frac{F_M}{F_{ch}} = 1 + \varepsilon q^2.$$

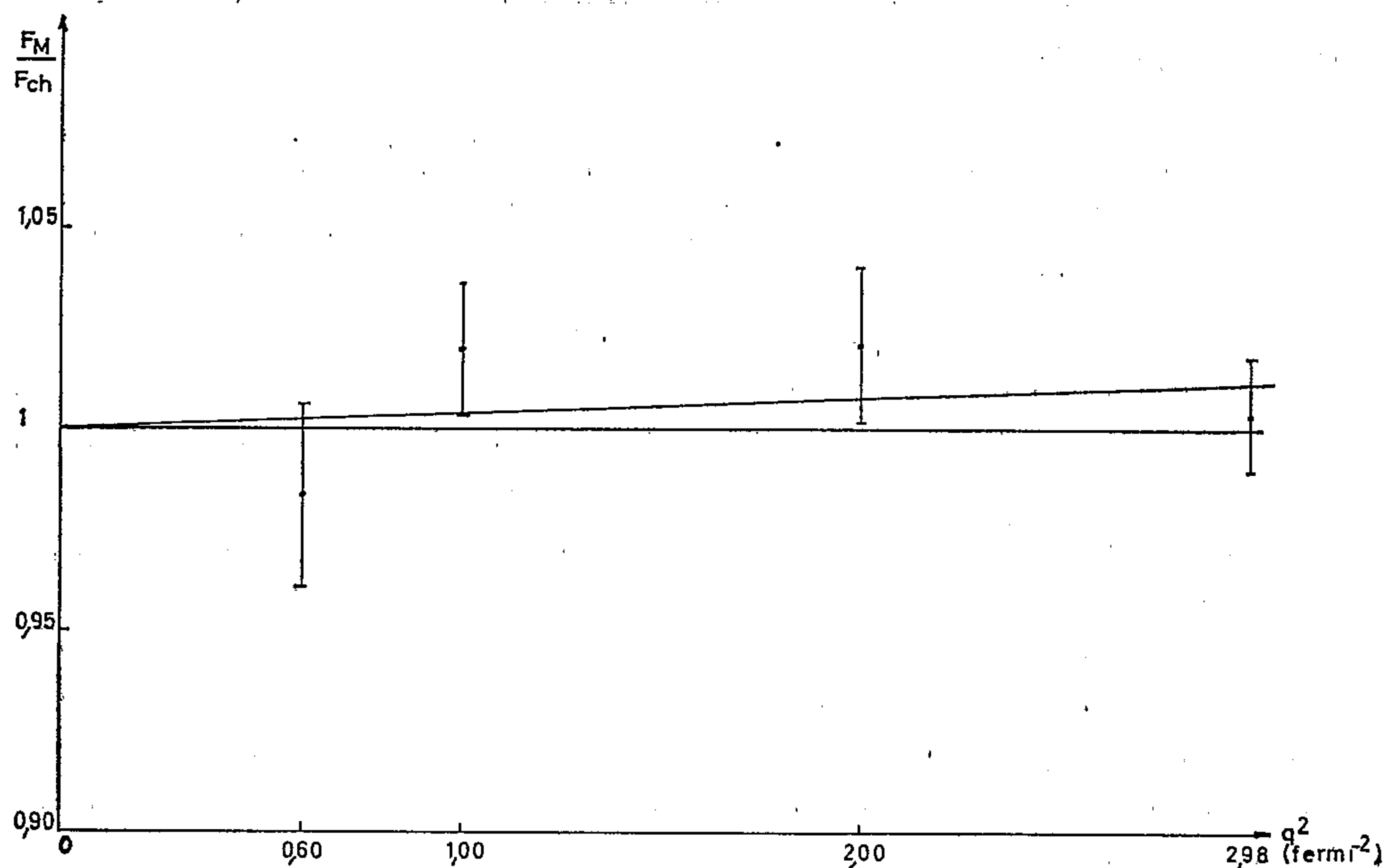
La méthode des moindres carrés donne

$$\varepsilon = 0{,}0038 \pm 0{,}0041.$$

Le fait de négliger les termes d'ordre supérieur à q^2 se trouve justifié par une analyse en χ^2 qui donne $\chi^2 = 2{,}4$ pour 3 degrés de liberté, montrant ainsi qu'il n'y a pas de raisons de suspecter la relation linéaire. Nous sommes donc conduits au résultat :

$$q^2 \leqq 3 \text{ Fermi}^{-2} \qquad \frac{F_M}{F_{ch}} = 1 + (0{,}0038 \pm 0{,}0041)\, q^2.$$

La figure montre nos points expérimentaux ainsi que la meilleure droite donnée par la méthode des moindres carrés. L'horizontale, correspondant à $F_{ch} = F_M$, est dans la limite des erreurs.



(*) Séance du 11 février 1963.

(1) P. LEHMANN, R. TAYLOR et R. WILSON, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 1183.

(2) B. DUDELZAK, G. SAUVAGE et P. LEHMANN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2250; *Nuovo Cimento* (sous presse).

(3) R. SACHS, *Proceedings of the 11th International Conference on High Energy Physics*, 1962.

(4) K. BARNES, *Phys. Letters*, 1, 1962, p. 166.

(Laboratoire de l'Accélérateur linéaire, École Normale Supérieure, Orsay, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Vitesse de séchage d'une émulsion nucléaire coulée sur support de verre et paramètres d'ionisation en hautes énergies.* Note (*) de MM. **René Brou, Jacques Bermond** et Mlle **Claudette Patou**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Les paramètres liés à la structure de la trajectoire laissée par une particule dans une émulsion ionographique, dépendent de nombreux facteurs relatifs à l'émulsion et au traitement qu'elle a subi (1). Nous nous proposons d'étudier l'influence, sur certains de ces paramètres, de la vitesse de séchage d'une émulsion Ilford G_5 après coulage sur un support de verre.

Expérience. — Trois plaques ont été utilisées :

1° Une pellicule Ilford G_5 de 400 μ collée sur verre avant développement dont les caractéristiques de séchage après coulage, que nous appellerons « séchage standard » (S), n'étaient pas connues.

2° Une émulsion Ilford G_5 reçue sous forme de gel, coulée sur un support de verre et ayant subi un séchage « lent » (L) en deux étapes :

a. à la température de 24°C, humidité relative : 83 % pendant 63 h;

b. à la température de 25°C, humidité relative : 50 % pendant 5 h.

3° Une émulsion G_5 coulée dans les mêmes conditions que la précédente ayant subi un séchage rapide (R) : température, 30°C; humidité relative, 50 %; durée, 21 h.

Le gel ayant servi aux coulages 2° et 3° et la pellicule du 1° appartenaient au même lot de fabrication.

Les trois plaques ont été exposées ensemble à un faisceau de mésons π^- de $(1,5 \pm 0,2)$ BeV/c, conservées ensemble et développées simultanément dans les mêmes bains.

Pour tenir compte d'éventuelles irrégularités du développement en profondeur, nous n'avons considéré que les traces se trouvant dans une tranche mince située à la même profondeur dans les trois émulsions avant traitement, corrections faites pour les épaisseurs originelles différentes et les facteurs de contraction.

Méthode de mesure et notations. — On appelle cellule unitaire une portion de trace d'environ 50 μ commençant par un amas de grains et finissant par une lacune. Sur chaque trace individuelle, on examine ainsi 10 cellules unitaires consécutives. Pour chaque plaque étudiée, on a considéré 25 traces différentes. On désigne par G (l), H (l), B (l) la longueur totale de lacunes, le nombre de lacunes, la longueur totale d'amas de grains plus grands que l et rapportés à l'unité de longueur.

On déduit les paramètres suivants :

$\overline{G\ (l)}$, longueur moyenne de lacunes plus grandes que l;

G (o) et $\overline{G\ (o)}$, longueur totale et longueur moyenne de lacunes;

H (o), densité de lacunes identique à la densité d'amas dans les conditions de l'expérience;

$\overline{B\ (o)}$, longueur moyenne d'amas.

Distribution des grains et des lacunes. — De la distribution exponentielle

$$(a) \qquad H(l) = H(o)\, e^{-gl}$$

donnée par O'Ceallaigh [1], on déduit [[2], [3], [4]] :

$$(b) \qquad H(o) = g\, e^{-Kg},$$

relation où g désigne la densité de grains vraie et K le diamètre moyen du grain développé. Barkas [[5], [6]] a théoriquement montré que le coefficient g de l'exponentielle de la formule (a) désignait la densité de grains.

On sait que

$$(c) \qquad g = (\overline{G(l)} - l)^{-1}.$$

On peut tirer de (a) et (b) :

$$(d) \qquad H(l) = g\, e^{-g(K+l)}.$$

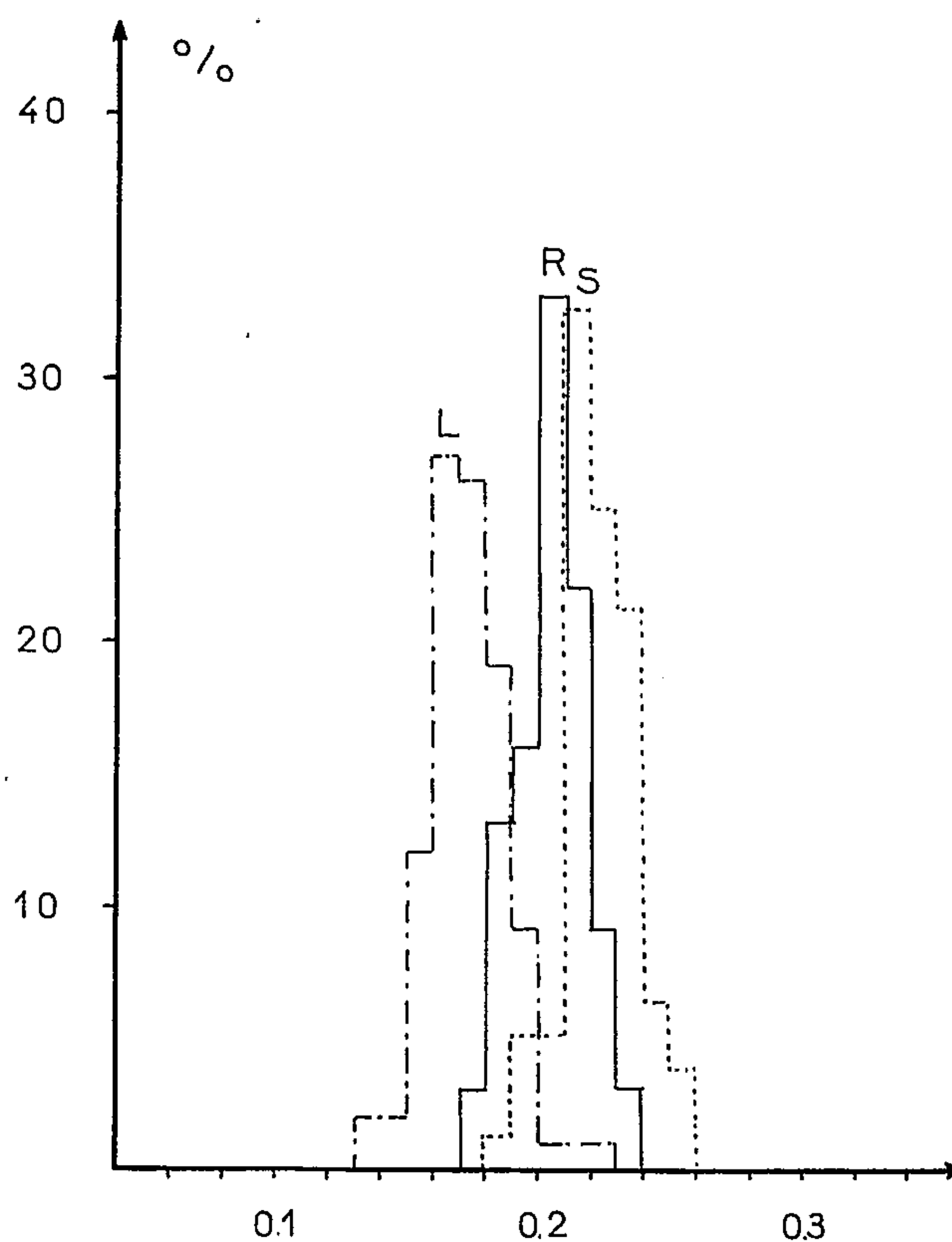


Fig. 1. — Densité d'amas de grains.

La distribution de la densité d'amas rapportée à 1 μ de trace est représentée sur la figure 1. On s'aperçoit que le séchage lent (L) a pour effet de diminuer la densité d'amas de grains par rapport aux séchages rapide et standard. Les différents résultats sont groupés dans le tableau I.

TABLEAU I.

	Séchage		
	standard.	rapide.	lent.
$G(o)$	$0{,}843 \pm 0{,}014$	$0{,}870 \pm 0{,}015$	$0{,}882 \pm 0{,}015$
$\overline{G(o)}$	$3{,}941 \pm 0{,}067$	$4{,}198 \pm 0{,}072$	$5{,}173 \pm 0{,}092$
$\overline{G(o)^{-1}}$	$0{,}2537 \pm 0{,}0043$	$0{,}2382 \pm 0{,}0041$	$0{,}1933 \pm 0{,}0034$
$H(o)$	$0{,}2140 \pm 0{,}0037$	$0{,}2073 \pm 0{,}0036$	$0{,}1705 \pm 0{,}0031$
$\bar{g}$	$0{,}2649$	$0{,}2478$	$0{,}1974$
$\overline{B(o)}$	$0{,}731 \pm 0{,}006$	$0{,}625 \pm 0{,}005$	$0{,}689 \pm 0{,}008$
C_v (%)	$3{,}25 \pm 0{,}04$	$4{,}21 \pm 0{,}05$	$5{,}35 \pm 0{,}07$

Les histogrammes des distributions des longueurs d'amas de grains faites de 0,1 en 0,1 μ (*fig.* 2) présentent un maximum commun vers 0,55 μ. On a pu voir au moyen de cette valeur, portée dans la relation (*d*) le bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques.

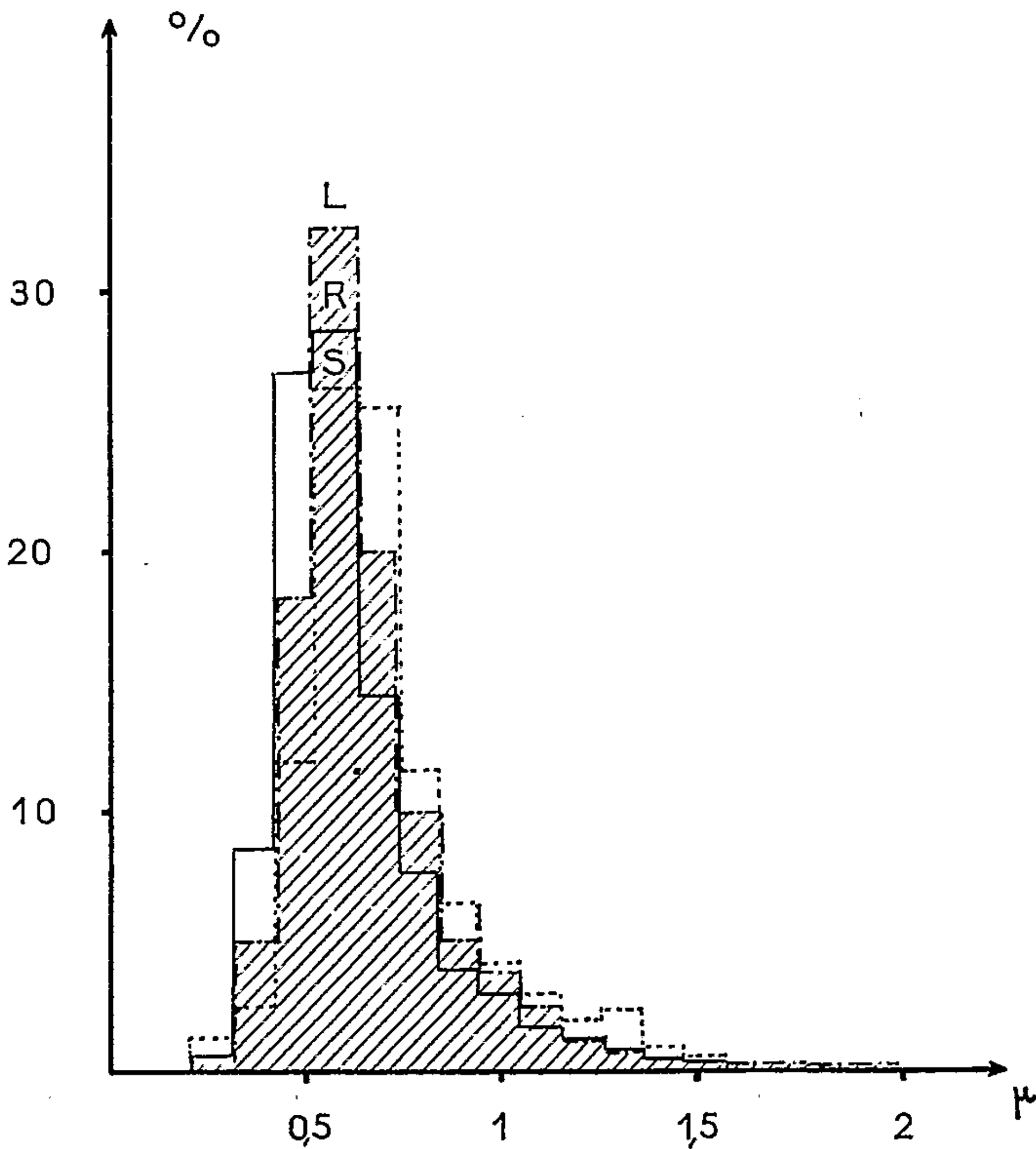


Fig. 2. — Distribution des longueurs d'amas de grains.

Le paramètre $\bar{g}$ calculé à partir de (*c*) a une valeur plus petite dans le cas du séchage lent que dans les deux autres cas. Cette différence sur les valeurs de g est mise en évidence sur les courbes de la figure 3 qui représentent dans les trois plaques les variations de g en fonction de la longueur

de lacune. Le coefficient de variation C_v (rapport de la déviation standard à la moyenne, exprimé en pour-cent) des histogrammes (*fig.* 2) est porté dans le tableau I, on remarque que C_v est plus grand pour le séchage lent.

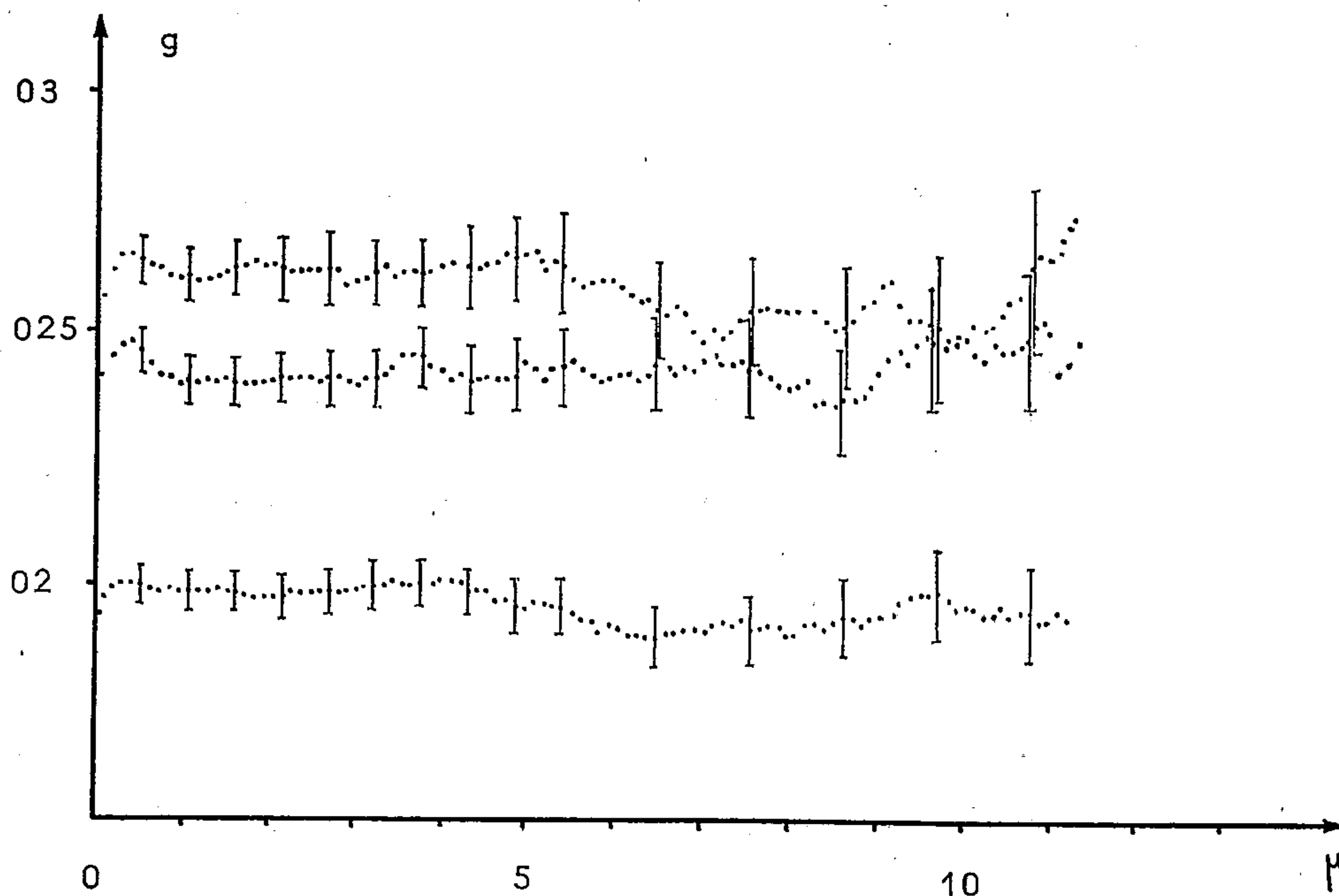


Fig. 3. — Densité de grains.

Conclusion. — Le séchage lent des émulsions ionographiques, venant d'être coulées, diminue la densité de grains et, par suite, la densité d'amas; par contre, il favorise la formation des gros amas. Cette action désensibilisatrice de l'humidité sur les émulsions est connue en photographie classique [7]. On peut l'expliquer en supposant que la présence d'humidité pendant un temps plus long dans une émulsion vierge, en cours de séchage, produit une désactivation des petits germes et reste sans influence sur les germes de sensibilité qui donnent naissance à de gros centres de développement.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) C. O'Ceallaigh, *Rep. Cosmic Ray Congress*, Bagnère, 1953, p. 73.
(2) J. M. Blatt, *University of Sydned mimeographed Report*, 1954.
(3) A. J. Herz et G. Davis, *Aust. J. Phys.*, 8, 1955, p. 29.
(4) P. H. Fowler et D. H. Perkins, *Phil. Mag.*, 46, 1955, p. 587.
(5) W. H. Barkas, *U. C. R. L.*, 8687, 1959, p. 14.
(6) W. H. Barkas, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 897.
(7) K. V. Vendrovski et V. I. Sheberstov, *Zh. nauch prikl. Fot Kine*, 5, 1960, p. 295; *Sc. et Ind. Phot.*, 32, 1961, p. 76.

(*Laboratoire de Physique corpusculaire, Faculté des Sciences, Caen.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la réduction électrolytique de l'oxyde de fer* Fe_2O_3 α. Note (*) de MM. **Jean-Louis Mathieu** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie l'influence de la concentration de l'oxyde ferrique en suspension en milieu basique à 25°C sur le taux de réduction électrochimique et l'on en déduit que le mécanisme de réduction est double.

L'oxyde de fer rhomboédrique Fe_2O_3 α, mis en suspension en milieu basique, subit sous l'action du courant et dans certaines conditions, une réduction avec dépôt cathodique de fer. Les échantillons étudiés sont du Fe_2O_3 α préparé à partir d'un nitrate ferrique pur, précipité par l'ammoniaque, recristallisé dans l'eau bouillante et calciné à 300°C pendant 3 h.

Les premières expériences faites ont porté sur l'influence de la concentration de l'oxyde en suspension dans la solution de soude, sur le taux de réduction à 25°C. Les résultats montrent que le rendement de la réduction est maximal pour une concentration de 40 à 50 g d'oxyde par litre. La soude employée joue uniquement un rôle d'électrolyte support et ne participe en rien à la réduction. Sa concentration n'intervient pas, sinon pour abaisser la chute de tension due à la résistance ohmique entre électrodes. Dans toutes les expériences, nous avons utilisé une soude à 24 % pour laquelle la conductibilité est maximale à 25°C. C'est dans la zone de concentration d'oxyde de 40 à 50 g/l que nous avons constaté le meilleur rendement de courant. Cependant le rendement restait assez faible, l'oxyde ferrique étant extrêmement stable. Le fait d'opérer en milieu hétérogène entraîne la baisse du nombre de chocs entre les particules d'oxyde et la cathode par rapport aux expériences où l'oxyde constitue la cathode elle-même, car le rendement de la réduction est proportionnel au nombre des contacts particules-cathode.

Les réductions ont toujours été effectuées avec cathode de platine, la nature de l'anode ne jouant pratiquement aucun rôle. Avant électrolyse, nous avons relevé la courbe de polarisation de la cathode depuis une tension de polarisation nulle jusqu'à une tension imposée de 1350 mV/h pour toutes les expériences. Aux fins de comparaison, nous avons tracé aussi la courbe de polarisation du platine en milieu sodique, sans aucune addition d'oxyde. Notons que l'oxyde ajouté dans ces expériences, en quantité différente à chaque fois, ne change pas la nature du bain ni la conductibilité du bain à 25°C et la tension d'équilibre de la cathode est toujours la même.

D'après les courbes de polarisation obtenues (*fig.* 1), nous pouvons conclure que l'addition d'oxyde au bain sodique pur entraîne une baisse de la tension de décharge du proton. La figure 2 montre que cet abaissement est d'autant plus important que la concentration d'oxyde est plus faible. Notons qu'on semble passer par un maximum pour des concentrations

de 2 à 5 g/l. La figure 1 montre également une discontinuité de tension dans la zone de courant de 40 à 50 mA avec deux branches de courbe qui

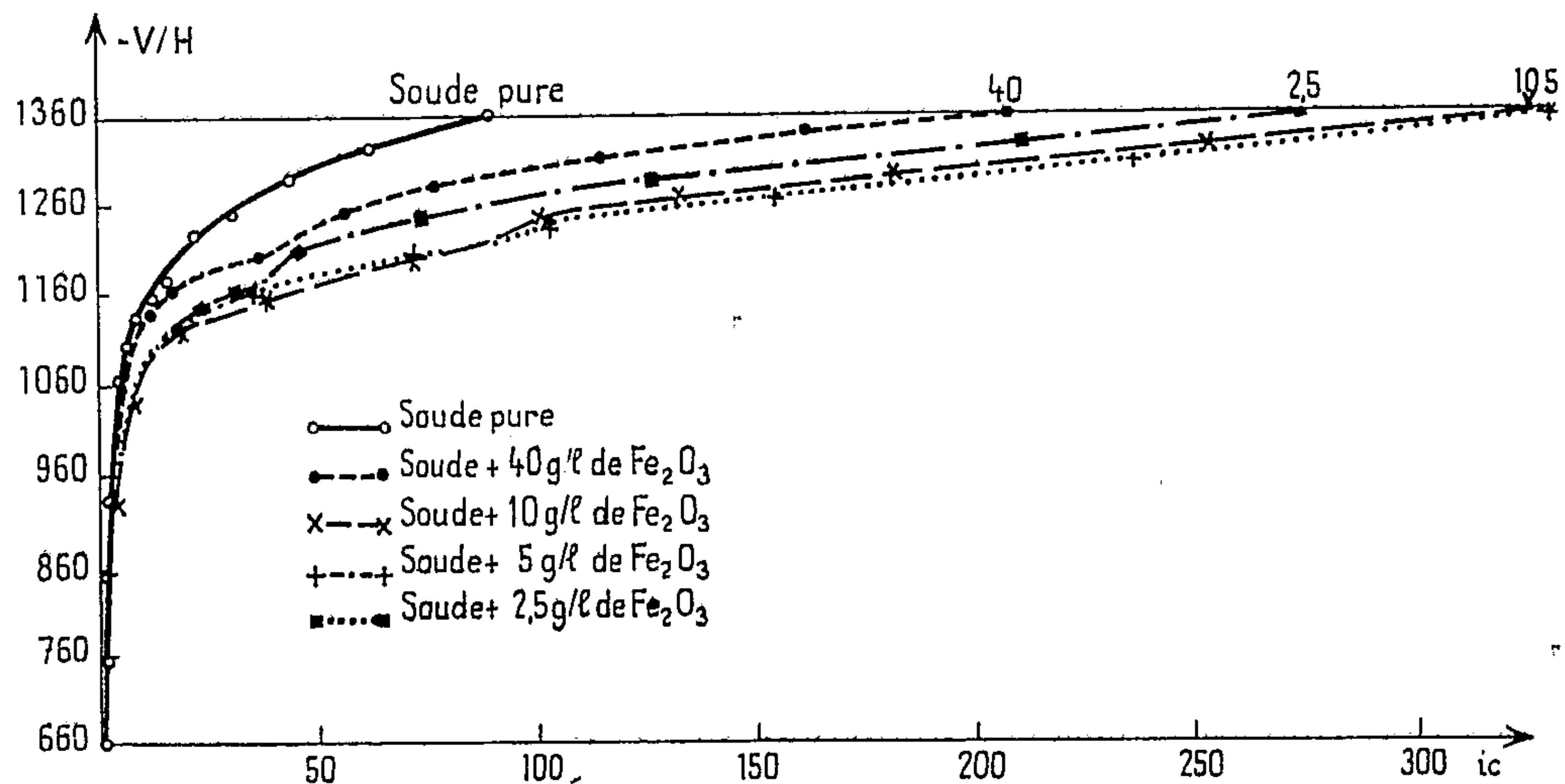


Fig. 1. — Courbes de polarisation d'une cathode de platine en fonction de la concentration d'oxyde α.

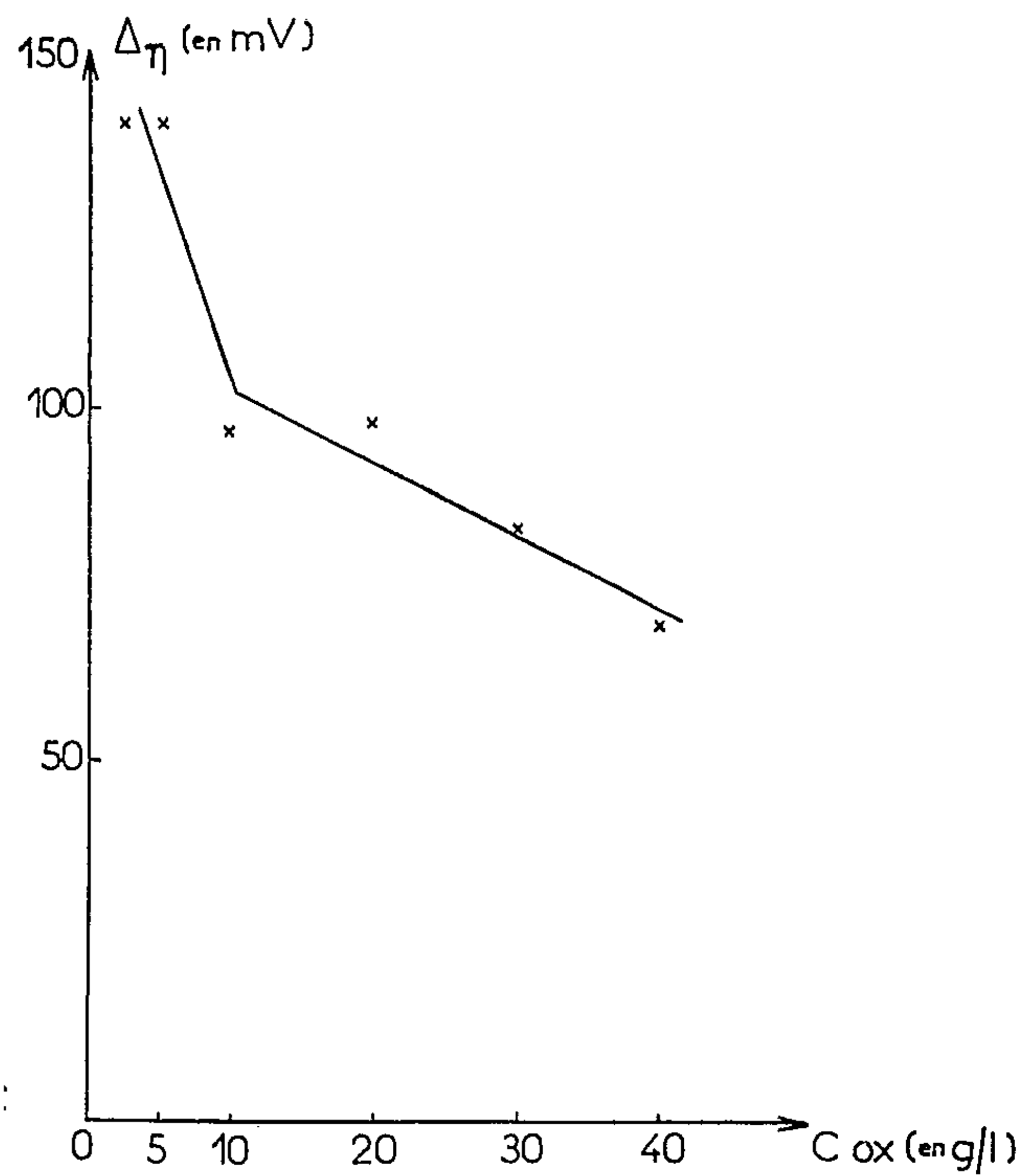
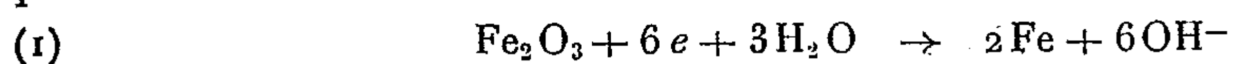


Fig. 2. — Abaissement de la surtension en fonction d'addition d'oxyde au bain.

correspondent à deux réactions électrochimiques. La première est la réaction de décharge du proton; la seconde, la réduction électronique de l'oxyde. Il faut en effet penser à une réduction électronique car une réaction pure-

ment chimique n'altèrerait pas la tension de l'électrode et n'entraînerait donc pas cette discontinuité de la courbe de polarisation.

Ces quelques expériences nous amènent à considérer le mécanisme probable de la réduction. Les ions Na^+ ne jouant aucun rôle, les deux seuls mécanismes possibles sont la réduction par l'hydrogène naissant, provenant de l'électrolyse de l'eau, ou par les électrons. Sancelme (1) semble pencher pour la première théorie, l'oxyde jouant alors un véritable rôle de dépolarisant de l'électrode comme le montre la figure 1. Mais nous pensons qu'à ce mécanisme s'en superpose un second purement électronique et qui peut s'écrire :



(1) $$Fe_2O_3 + 6e + 3H_2O \rightarrow 2Fe + 6OH^-$$

En effet, la discontinuité de la courbe de polarisation de la figure 1 montre qu'il ne peut y avoir à côté de la décharge du proton que la réaction (1).

Les expériences effectuées montrent donc qu'en milieu basique l'oxyde ferrique α est réduit avec un certain rendement si sa concentration est d'environ 40 g/l. Cette réduction se fait partiellement par l'hydrogène atomique formé et par les électrons, cette dernière étant très faible par suite de la faible conductibilité électronique de l'oxyde.

(*) Séance du 18 février 1963.

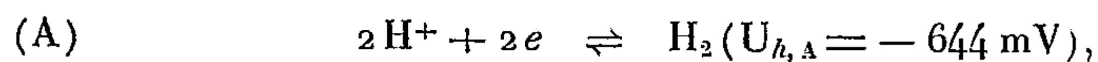
(1) SANCELME, *Thèse*, Paris, 1952.

(Laboratoire de Chimie physique du Corps solide et Électrochimie, Faculté des Sciences, Strasbourg.)

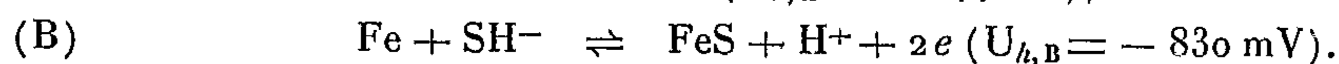
CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude du mécanisme de corrosion du fer en milieux sulfurés.* Note (*) de M. **Jacques Bouet**, présentée par M. Louis de Broglie.

La courbe de polarisation sur électrode de fer plongée dans une solution de sulfure de sodium dégazée nous a permis de mettre en évidence deux domaines de passivation dus à FeS_2 et $Fe_2O_3\,\gamma$ avec un courant résiduel réactionnel à la passivation.

Nous avons été amenés à reprendre des études sur le comportement du fer en milieux sulfurés. Pour cela nous avons tracé les courbes de polarisation dans une solution de Na_2S 10^{-2} M à pH 10,9 et à 25°C, soigneusement purifiée de toute trace d'oxygène. Nous avons utilisé un montage classique, mais en imposant une fréquence de vibration à l'électrode de mesure (ici 50 p/s). La vitesse de programme du potentiostat est réglée à 2 000 mV/h pour éviter la formation d'une épaisse couche de recouvrement sur l'électrode. Les courbes ainsi obtenues présentent l'allure donnée sur la figure 1. Dans la zone cathodique, il y a dégagement d'hydrogène sur l'électrode de fer, le courant i diminue et s'annule pour une tension réactionnelle de — 736 mV (par rapport à l'électrode à hydrogène), cela correspond à la somme de deux réactions électrochimiques



(A) $$2\,H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2\;(U_{h,A} = -644\ \text{mV}),$$



(B) $$Fe + SH^- \rightleftharpoons FeS + H^+ + 2e\;(U_{h,B} = -830\ \text{mV}).$$

En effet, en prenant la tension moyenne des réactions A et B, on obtient pour $U_{h,A+B}$ une valeur de — 736 mV. Dans la zone anodique on observe deux pics et, en outre, la partie supérieure de la courbe correspond à un dégagement d'oxygène sur l'électrode.

Pour interpréter ces courbes nous introduisons la notion de résistance différentielle de réaction définie par Piontelli (1) :

$$r = \frac{\partial(U'_h - U_h)}{\partial i},$$

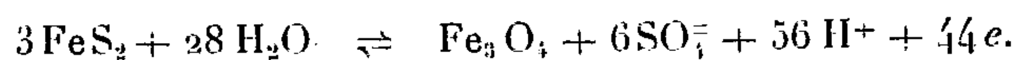
$U'_h - U_h$ étant la surtension anodique au sens de Pourbaix (2). Dans la zone anodique on note deux points d'inflexion caractéristiques des transformations suivantes : à — 606 mV, r qui a diminué entre les valeurs — 736 et — 606 mV de la tension, augmente brusquement jusqu'à — 579 mV, ce changement de pente est dû à l'apparition de la réaction



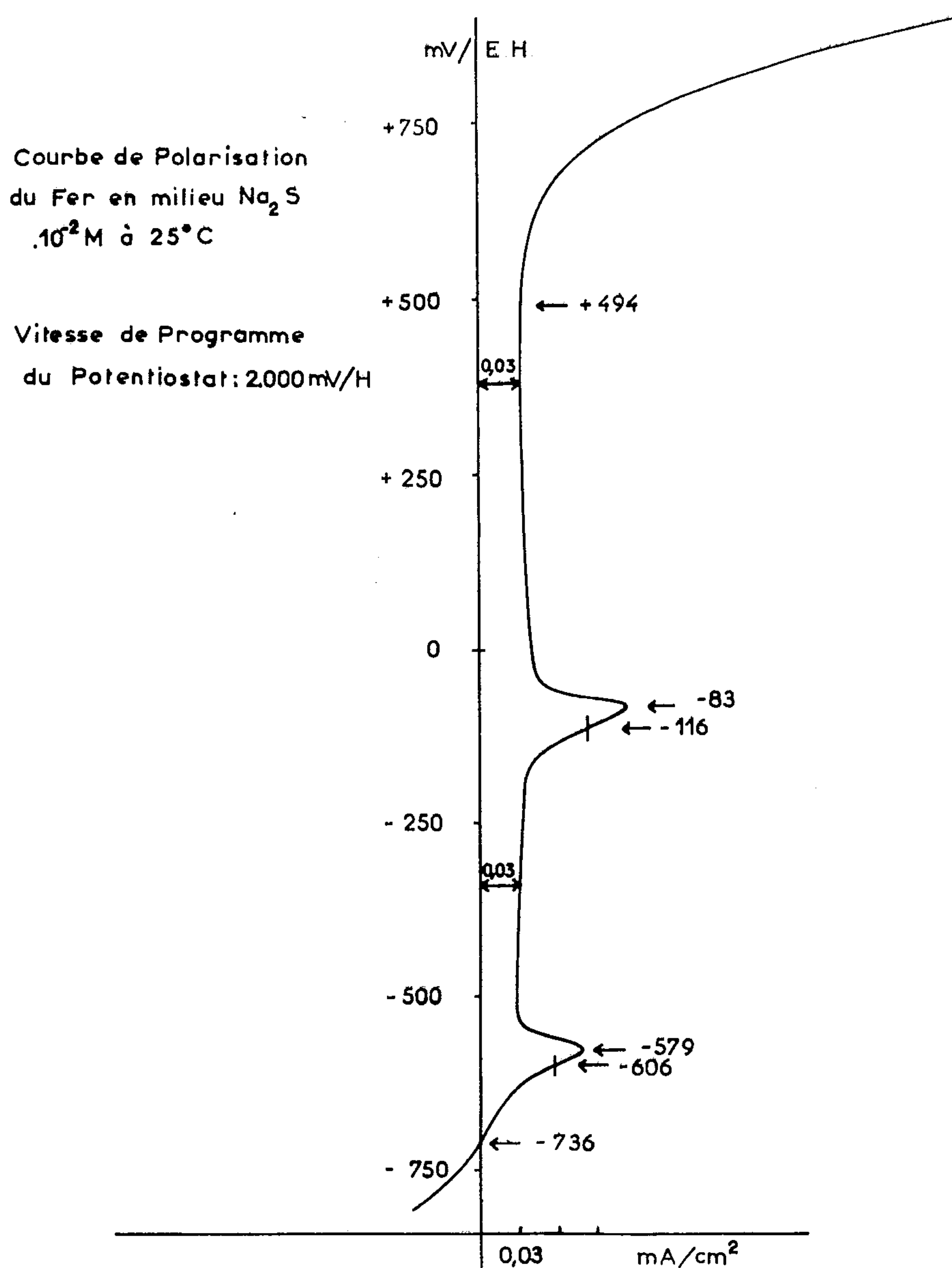
$$FeS + SH^- \rightleftharpoons FeS_2 + H^+ + 2e.$$

Cette dernière, qui revêt un caractère local dû à la non uniformité de l'activité de surface, a une cinétique rapide puisqu'on se trouve dans une zone instable du point de vue thermodynamique du composé FeS. Pour des valeurs supérieures de la tension, r diminue en changeant de

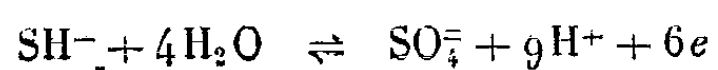
signe, passe par un minimum pour la tension de — 561 mV et augmente régulièrement jusqu'à — 524 mV. Pour des valeurs croissantes de la tension U'_h, r devient infinie, on a atteint l'état de passivation. A — 116 mV le changement de pente est expliqué par la réaction



$$3\,FeS_2 + 28\,H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 6\,SO_4^{=} + 56\,H^+ + 44\,e.$$



Avant ce point d'inflexion on note une évolution de i, et r diminue probablement en raison de la réaction d'oxydation



$$SH^- + 4\,H_2O \rightleftharpoons SO_4^{=} + 9\,H^+ + 6\,e$$

qui peut avoir lieu à l'interface FeS_2/sol., le système fonctionnant comme électrode rédox; notons que la conductibilité dans la couche est essentiellement due aux électrons. Un cliché aux rayons X sur le produit obtenu pour une valeur de la tension supérieure à celle du deuxième pic, indique une transformation de Fe_3O_4 en $Fe_2O_3\gamma$. Vers + 500 mV, r diminue de plus en plus depuis l'infini, il y a dégagement d'oxygène sur l'électrode. Ce dégagement d'oxygène devrait apparaître pour une valeur de la tension réactionnelle de + 595 mV, on est donc conduit à admettre la possibilité d'une dissolution de Fe_2O_3 en ions $FeO_4^{=}$.

Lors de la passivation, on note un courant résiduel réactionnel i_r de 30 μA. En l'absence de tout système rédox faisant intervenir l'interface FeS_2/sol. ou Fe_2O_3/sol. ce courant réactionnel résiduel peut être dû à une dissolution du fer sous-jacent à la couche de recouvrement selon la réaction



$$Fe + 2H_2O \rightleftharpoons FeO_2H^- + 3H^+ + 2e.$$

La vitesse serait conditionnée par un phénomène de diffusion d'ions (ici FeO_2H^-) à travers la couche d'oxyde ou de disulfure.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) R. PIONTELLI, *C. R. de la 3e réunion du C.I.T.C.E.*, Manfredi, Berne, 1951, p. 51-88.

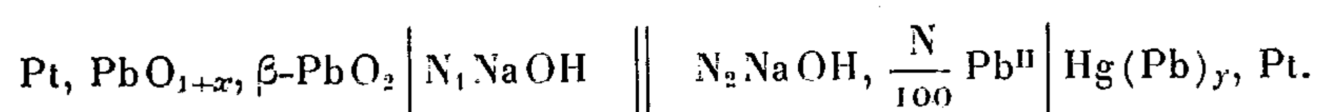
(2) M. POURBAIX, *C. R. de la 3e réunion du C.I.T.C.E.*, Manfredi, Berne, 1951, p. 464-471.

(*Laboratoire de Chimie physique du Corps solide et Électrochimie, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Thermodynamique des oxydes non stœchiométriques du plomb* PbO_{1+x}. Note (*) de M. **Pierre Chartier**, présentée par M. Louis de Broglie.

On détermine la tension d'oxydoréduction d'un oxyde non stœchiométrique du plomb à partir des couples $PbO_{1+x}/\beta\text{-}PbO_2$, ainsi que l'enthalpie libre de formation pour les valeurs de $x = 0{,}33$ et $x = 0{,}57$. Ceci permet de proposer une généralisation de telles déterminations pour d'autres valeurs.

Les oxydes non stœchiométriques du plomb PbO_{1+x}, avec x variant de 0,33 à 0,57, obtenus par voie sèche, n'ont pas donné lieu à des études thermodynamiques qui prennent en considération le degré d'oxygène actif x. Nous avons abordé le problème par une méthode électrochimique en constituant la cellule



$$\mathrm{Pt},\ PbO_{1+x},\ \beta\text{-}PbO_2 \,\Big|\, N_1\,NaOH \,\Big\|\, N_2\,NaOH,\ \frac{N}{100}\,Pb^{II} \,\Big|\, Hg(Pb)_y,\ \mathrm{Pt}.$$

Dans ce premier travail nous avons examiné le cas du minium Pb_3O_4, $x = 0{,}33$, et de la phase limite supérieure, $x = 0{,}57$. La tension de l'électrode à amalgame de plomb utilisée comme référence, a été mesurée à 20°C, $U_{h\,\text{réf.}} = -0{,}586$ V/E. H. (Toutes les tensions sont rapportées à l'électrode à hydrogène normale.) La tension de l'électrode à hydrogène en soude normale est prise égale [1] à $-0{,}810$ V.

Entre la force électromotrice E de la cellule, les tensions réversibles des électrodes et le potentiel de jonction E_j, on a la relation

$$E = U_h - U_{h\,\text{réf.}} + E_j,$$

E_j est déterminé avec une bonne approximation en écrivant :

$$E_j = \frac{RT}{F}\,\mathrm{Log}_e \frac{a_{1\pm NaOH}}{a_{2\pm NaOH}} \simeq 0{,}0012\ \mathrm{V}.$$

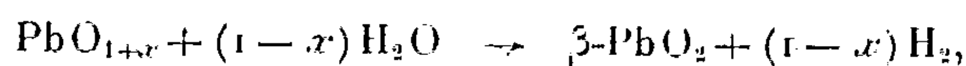
L'oxyde $PbO_{1,57}$ a été préparé par pyrolyse, à l'air, du bioxyde de plomb $\beta\text{-}PbO_2$ purifié auparavant par l'acide acétique bouillant. La qualité du produit obtenu a été vérifiée par analyse thermogravimétrique et rayons X. Nous nous sommes assurés qu'aucune transformation de structure ne se produisait après un séjour prolongé de cette phase dans la soude normale. Dans la potasse 6 N des oxydes de formules $PbO_{1,39}$ et $PbO_{1,47}$ sont oxydés jusqu'à la composition limite $PbO_{1,57}$ [2]. Il semble donc que cette phase est stable en milieu alcalin, et donne lieu uniquement à une dissolution. Deux types d'électrodes ont été utilisées qui ont donné des résultats identiques. Les électrodes de type I étaient constituées par un mélange en quantités égales des deux formes d'oxydes, et de graphite. Dans ces conditions l'électrode était statique et la présence de graphite assurait une meilleure conductibilité électronique de la masse. En l'absence

de graphite les mesures étaient instables et irreproductibles. Les électrodes de type II, constamment agitées, renfermaient un mélange à 50 % des oxydes PbO_{1+x} et β-PbO_2 uniquement. En émettant l'hypothèse que la réaction électrochimique réversible à l'électrode est

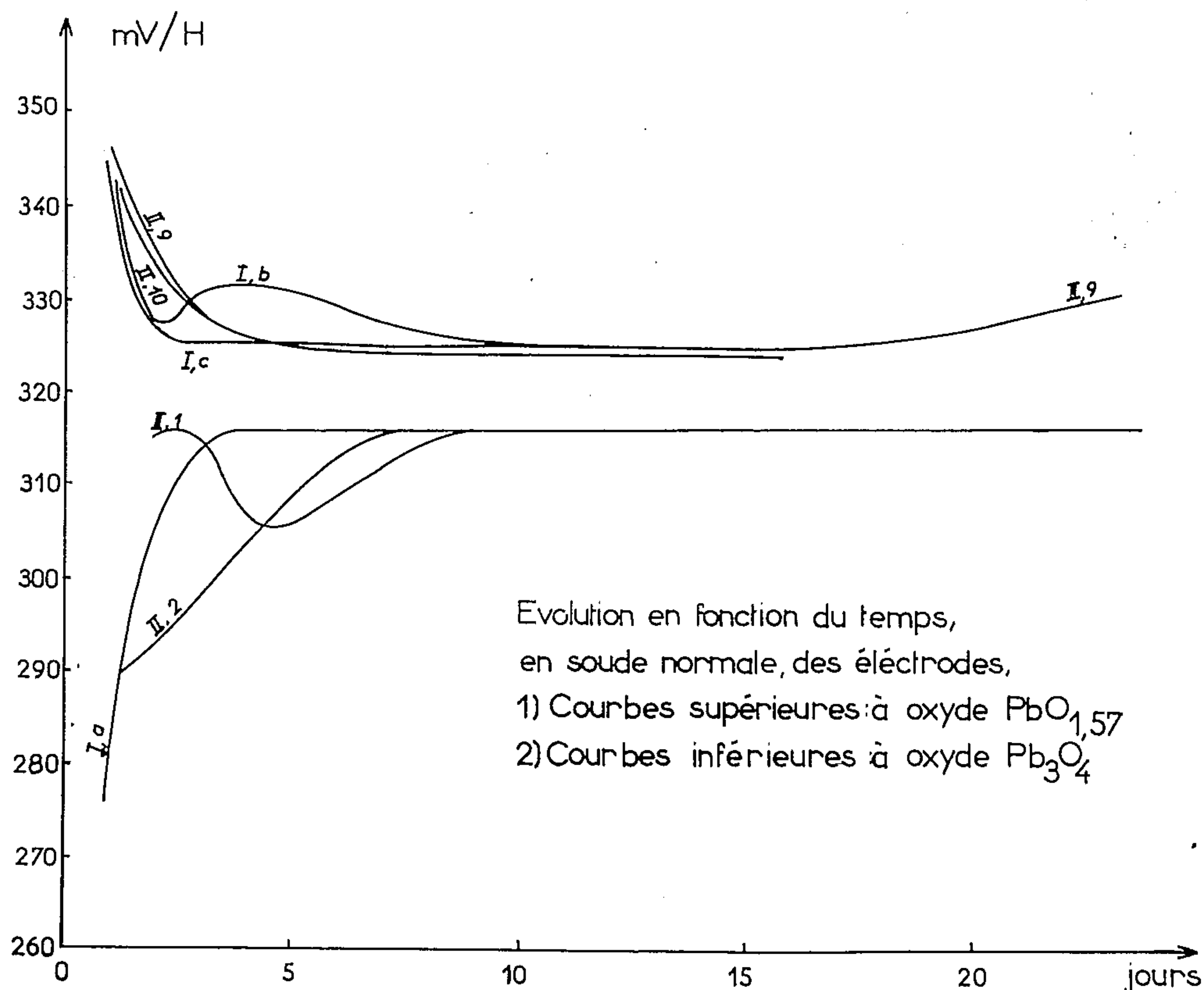


$$Pb^{2+} \rightleftharpoons Pb^{4+} + 2e$$

et que la réaction globale de la cellule constituée par une électrode à oxyde opposée à une électrode à hydrogène, dans le même électrolyte, est de la forme



$$PbO_{1+x} + (1-x)H_2O \rightarrow \beta\text{-}PbO_2 + (1-x)H_2,$$



on a les relations

$$U_h = U_{0h\,Pb^{4+}/Pb^{2+}} + \frac{RT}{2F} \mathrm{Log}_e \frac{a_{Pb^{4+}}}{a_{Pb^{2+}}} = U_{0h\,PbO_2\beta/PbO_{1+x}} + \frac{RT}{F} \mathrm{Log}_e a_{H^+}.$$

La figure 1 montre que la tension s'équilibre par valeurs croissantes pour les électrodes à minium, et par valeurs décroissantes pour les électrodes à oxyde $PbO_{1,57}$. Ceci suggère l'interprétation que la cinétique de dissolution du minium Pb_3O_4 est plus lente que celle de β-PbO_2, alors que l'oxyde limite se dissout plus rapidement que le bioxyde. Le tableau I montre l'ensemble des résultats.

TABLEAU I.

x.	U_h (V).	U_{0h} (V).	ΔG^0 (cal).
0,33	0,316	1,126	−49 170
0,57	0,325	1,135	−50 470

Pour le minium Pb_3O_4, Latimer (3) donne $\Delta G^0 = -49\,200$ cal, à 25°C. Cette valeur est rapportée à un atome de plomb. La tension U_h théorique est 1,127 V, ce qui est en excellent accord avec nos résultats.

La même méthode est applicable à toutes les valeurs de x, ce qui permettra de donner des indications sur le nombre de phases présentes dans les échantillons préparés ainsi que sur leur comportement électrochimique.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) S. GLASSTONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 121, 1922, p. 1456.

(2) P. RUETSCHI, J. SKLARCHUK et R. I. ANGSTADT, *Third International Battery Symposium*, Bournemouth, 1962.

(3) W. M. LATIMER, *Oxidation Potentials*, 1952.

(Laboratoire de Chimie physique du Corps solide et Électrochimie, Faculté des Sciences, Strasbourg.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le comportement diélectrique de l'oxyde de nickel pulvérulent aux radiofréquences.* Note (*) de M. **Jean-Louis Rivail**, présentée par M. Georges Champetier.

La chimisorption des gaz sur des échantillons d'oxyde de nickel pulvérulent permet de distinguer entre deux types d'absorption diélectrique aux basses fréquences : l'une liée à l'hétérogénéité de la substance, l'autre vraisemblablement due aux défauts du réseau cristallin.

L'étude des propriétés diélectriques des solides pulvérulents, aux basses fréquences, est gênée par le fait qu'il peut apparaître une absorption diélectrique liée à l'hétérogénéité de la substance (effet Maxwell-Wagner). Nous avons signalé [1] l'apparition d'une telle bande pour des échantillons d'oxyde de nickel non stœchiométrique de grande surface (de l'ordre de 50 à 100 m^2/g) ainsi que l'influence de la chimisorption de gaz tels que l'oxyde de carbone et l'oxygène sur la fréquence correspondant au maximum de l'angle de pertes. Celle-ci diminue lors de l'adsorption d'oxyde de carbone et augmente lors de l'adsorption d'oxygène. De plus, elle est d'autant plus élevée que l'aire spécifique de l'oxyde est plus grande.

Nous avons également proposé d'interpréter ce phénomène en appliquant à l'oxyde de nickel le modèle proposé par J. Barriol, C. Canales-Cabrera et A. M. Robert [2] pour le gel de silice : des sphères de diélectrique dotées d'une conductibilité superficielle. Dans le cas qui nous intéresse, cette conductibilité aurait pour origine un important excès local d'oxygène acquis lors de la préparation de l'oxyde en présence d'air. Ce modèle explique bien l'influence de la chimisorption de l'oxyde de carbone (qui fait diminuer la conductibilité superficielle), de l'oxygène (qui provoque l'effet opposé) ainsi que le rôle de l'aire spécifique (qui gouverne le rayon des sphères).

Des mesures de constante diélectrique (partie réelle ε' et partie imaginaire ε'') ont alors été effectuées dans le domaine 100 Hz-100 kHz sur un échantillon d'oxyde, d'aire spécifique plus faible (10,3 m^2/g), préparé par pyrolyse de nitrate de nickel à 400°C suivie d'un dégazage sous vide à la même température. Cet oxyde présente une couleur gris foncé qui traduit un écart à la stœchiométrie (lacunes cationiques).

Dans ces conditions, la bande d'absorption signalée précédemment apparaît à des fréquences trop faibles pour être observée. Nous avons alors pu mettre en évidence une bande d'absorption (*fig.* 1) dont la position était indépendante de la présence d'oxyde de carbone chimisorbé. La constance du temps de relaxation, pour des quantités d'oxyde de carbone

adsorbé variables, est confirmée par la figure 2, où l'on a porté $\varepsilon''\omega$ en fonction de ε' ($\omega = 2\pi F$, F étant la fréquence correspondant à chaque mesure). Dans le cas où l'absorption est du type Debye, avec un temps de relaxation

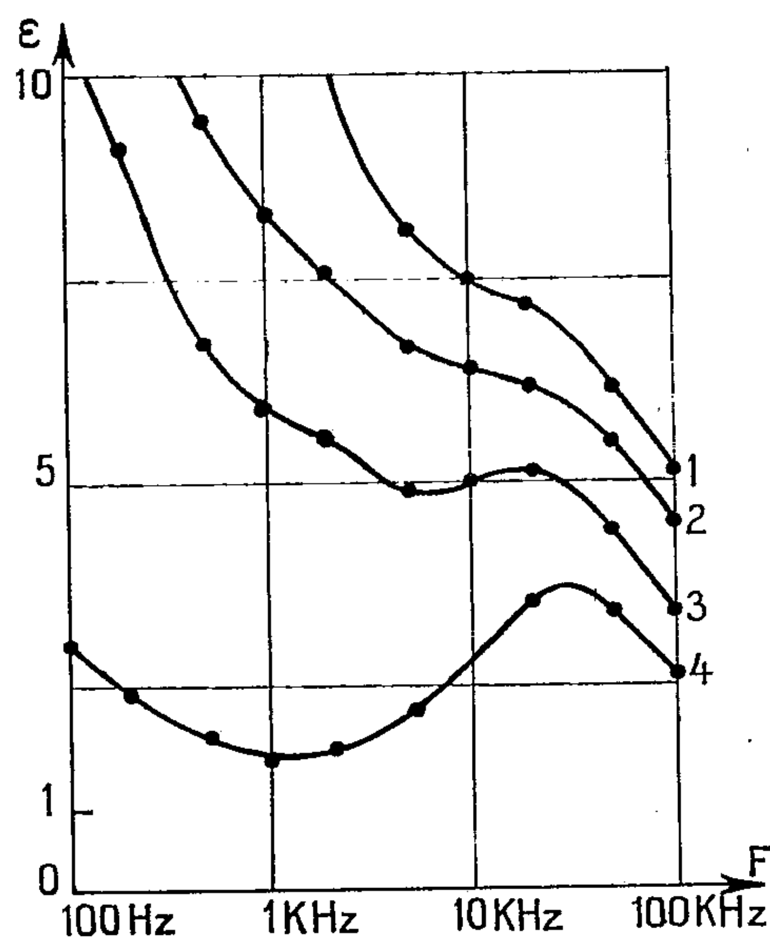


Fig. 1.

1, NiO seul; 2, 0,12 cm^3 CO/g; 3, 0,36 cm^3 CO/g; 4, 2,18 cm^3 CO/g.

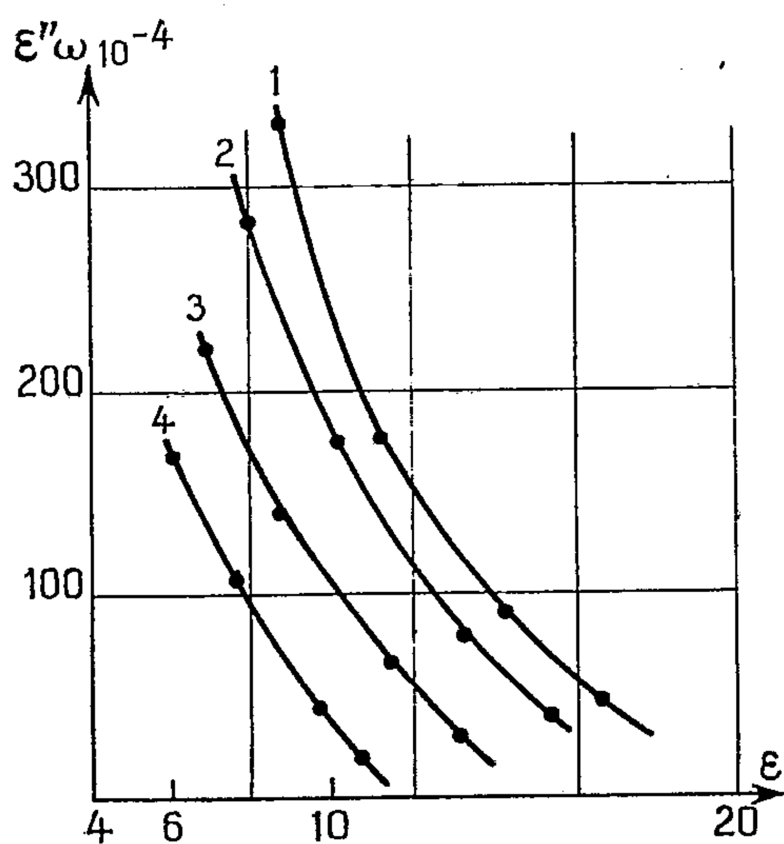


Fig. 2.

unique τ, une telle représentation doit donner des droites de pente $-1/\tau$. On trouve ainsi $\tau \sim 3.10^{-6}$ s.

On peut signaler également un second intérêt de l'adsorption d'oxyde de carbone : en faisant disparaître, au moins en partie, la conductibilité superficielle, elle révèle la bande d'absorption diélectrique.

Cette bande semble donc être due à la structure même de l'oxyde et peut être rapprochée des bandes de même type observées dans le cas des halogénures alcalins présentant des lacunes cationiques [(3), (4)].

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) J.-L. Rivail, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (sous presse).

(2) J. Barriol, C. Canales-Cabrera et A. M. Robert, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 154.

(3) R. G. Breckenridge, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 959; 18, 1950, p. 913.

(4) Y. Haven, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 171.

(*E.N.S.I.C., Laboratoire de Chimie théorique, 1, rue Grandville, Nancy.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réactivité des polyantimoniates sur les iodures en milieu acide chlorhydrique.* Note (*) de M. **Jean Lefebvre** et Mme **Henriette Maria**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le vieillissement est une propriété caractéristique des polyantimoniates qui se traduit par une modification de la réactivité de ces composés sur les iodures en milieu acide chlorhydrique. La cinétique du vieillissement comporte deux stades successifs : le premier aboutit à l'inactivation de presque tout l'antimoine condensé $[SbH_{2/3}]^{-1/3}$ et suit une loi du premier ordre; le second redonne au polyantimoniate une partie de sa labilité primitive.

Jusqu'ici on a admis que l'antimoine pentavalent en solution aqueuse est réductible par les iodures en milieu chlorhydrique, d'une façon rapide si la concentration en HCl est au moins 2 M; cette réaction est à la base d'une méthode bien connue de dosage de Sb V (1). Nous avons constaté qu'en réalité la réaction devient très lente si, au préalable, l'antimoine pentavalent a été maintenu pendant quelque temps à un pH compris entre 1 et 5 et qu'un tel phénomène n'a pas lieu en dehors de ce domaine de pH.

Cette observation semble mettre en évidence une propriété caractéristique de l'antimoine lorsqu'il est condensé, car le domaine de pH défini plus haut est celui à l'intérieur duquel se forment les polyantimoniates ou l'acide polyantimonique, alors qu'en dehors on a toujours des espèces monocondensées : soit hexahydroxoantimoniate $[Sb(OH)_6]^-$ en milieu neutre ou alcalin, soit dérivés de substitution halogénés également monocondensés $[SbCl_6]^-$, $[SbCl_5OH]^-$, ... en milieu très acide (chlorhydrique).

L'étude détaillée du phénomène fait intervenir deux sortes de cinétiques :

1° la cinétique proprement dite de vieillissement des polyantimoniates que nous avons suivie pendant un temps allant de 1 h à 6 mois;

2° les cinétiques de réduction iodométrique, chacune étant faite pour un temps de vieillissement donné, et durant environ 1 h.

En ce qui concerne *les cinétiques iodométriques*, elles ont toutes la même allure quels que soient l'âge, la composition ou la concentration du polyantimoniate. Sur la figure 1 on a porté en ordonnées la proportion d'antimoine qui est encore sous forme pentavalente après un temps de contact t avec le réactif ioduré (2). Dans tous les cas cette proportion diminue d'abord très rapidement, la courbe représentative étant presque confondue avec l'axe des ordonnées, puis elle décroît beaucoup plus lentement. Chacune des cinétiques iodométriques comporte donc deux étapes succes-

sives : la première, très rapide, correspond à la réduction d'une partie de l'antimoine V qui est sous forme labile (hexahydroxoantimoniate et polyantimoniate labile); la seconde, lente, correspond à la réduction d'une autre partie de l'antimoine V qui est sous forme inerte (polyantimoniate uniquement).

L'étape lente suit une loi d'ordre 1 par rapport à l'antimoine et à une constante de vitesse qui ne dépend qu'assez peu de l'âge des polyantimoniates (0 à 6 mois) et de leur composition (rapports H^+/Sb^- compris entre 0 et 0,7). Dans les conditions des expériences (température : 25°C; concentration en KI : 0,05 M; concentration en ACl : 3 M) cette constante de vitesse a pour valeur $1{,}10 \pm 0{,}23\ h^{-1}$, c'est-à-dire que la moitié de l'antimoine inerte est réduit en une quarantaine de minutes.

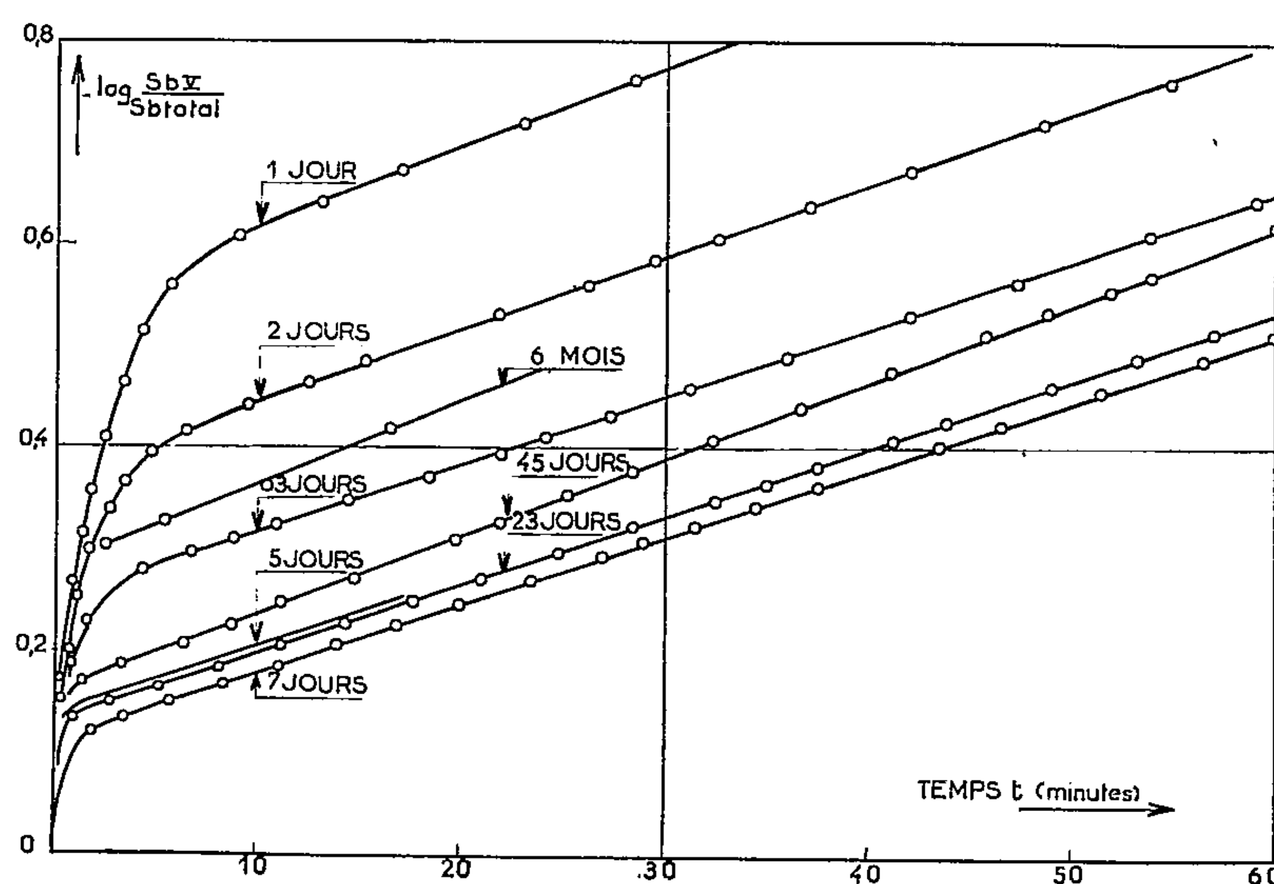


Fig. 1. — Cinétiques de réduction iodométrique d'une solution de polyantimoniate de tétraméthylammonium, $H^+/Sb^- = 0{,}65$, à divers âges θ (1 jour à 6 mois) et à 25°C. [Composition initiale : $(CH_3)_4N\ Sb\ (OH)_6$, 0,0865 M; HCl, 0,0562 M; $(CH_3)_4NCl$, 0,5 M.]

Seule diffère l'importance relative des deux étapes, qui est mesurée par le rapport Sb V inerte/Sb V labile variant avec le vieillissement.

Quant à la *cinétique de vieillissement* des polyantimoniates, qui résulte de l'analyse des cinétiques précédentes, nous lui avons trouvé les caractéristiques suivantes :

1° Elle se déroule en deux stades successifs (*fig.* 2) : dans le premier allant de 0 à 8 jours, l'antimoine passe progressivement de l'état rapidement réductible (Sb labile) à l'état lentement réductible (Sb inerte), et cela d'une façon presque totale si la solution a initialement une composition H^+/Sb^- voisine de 2/3; dans le second il se produit un phénomène

en sens inverse, une proportion progressivement croissante de l'antimoine lentement réductible redevenant à nouveau labile. Au bout de 6 mois les proportions d'antimoine inerte et d'antimoine labile s'équilibrent sensiblement (lorsque la composition initiale H^+/Sb^- est égale à 0,65).

Le phénomène a été étudié en fonction de la composition plus ou moins acide des solutions de polyantimoniates (*fig.* 2), en ne dépassant pas toutefois le rapport $H^+/Sb^- = 2/3$, car au-delà les solutions ne restent homogènes que pendant un temps limité (d'autant plus bref qu'on se rapproche de la composition $H^+/Sb^- = 1/1$ de l'acide antimonique). Dans tout ce domaine de compositions les caractéristiques du vieillissement sont les mêmes, la

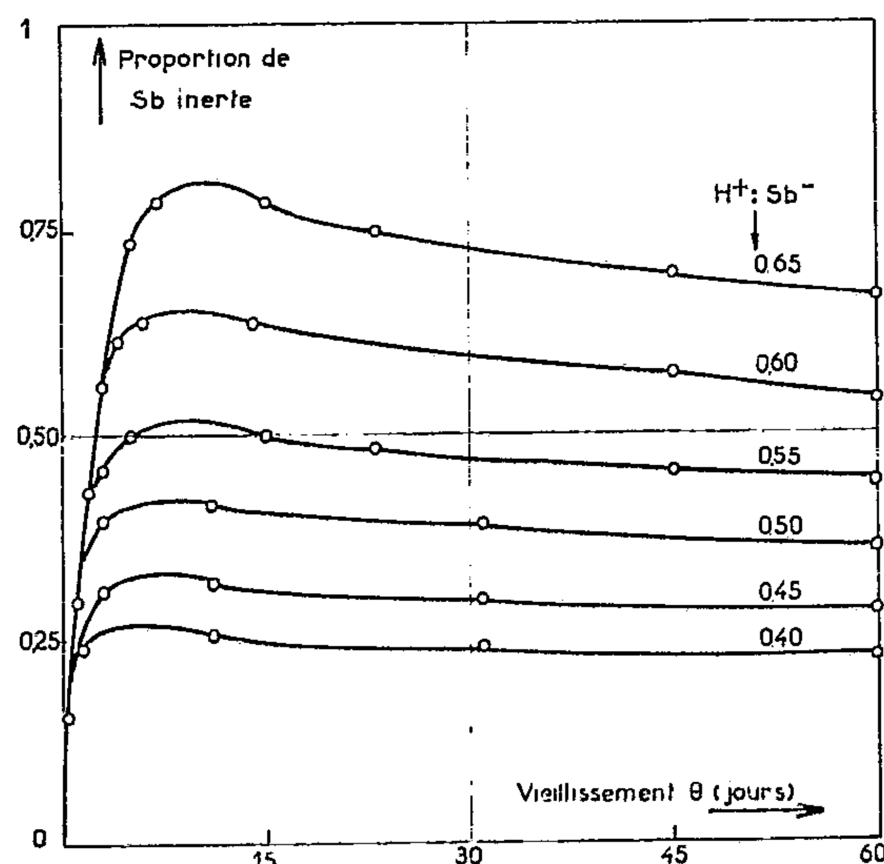


Fig. 2. — Cinétiques de vieillissement des polyantimoniates, à 25°C, pour diverses compositions H^+/Sb^-.

proportion d'antimoine inerte atteignant un maximum au bout d'un temps qui reste invariablement de l'ordre de 8 jours. Un changement de composition influe seulement sur la valeur de cette proportion maximale qui est d'autant plus faible que le rapport H^+/Sb^- est peu élevé.

2° La cinétique du vieillissement, dans son premier stade (polyantimoniate labile → polyantimoniate inerte), suit une loi du premier ordre. Pour prouver cette loi sans équivoque il faut être certain que l'antimoine devenant inerte soit initialement sous forme d'une seule espèce condensée. D'après les titrages conductimétriques [3] ou potentiométriques [4], cette condition est satisfaite pour les solutions qui ont une composition H^+/Sb^- proche de 2/3, tout l'antimoine étant pratiquement transformé en polyantimoniate $(SbH_{2/3})^{-1/3}$.

Le tableau ci-dessous analyse la cinétique de vieillissement de solutions renfermant initialement par litre 0,0864 mole d'hexahydroxoantimoniate

de tétraméthylammonium, 0,5 mole de chlorure de tétraméthylammonium et l'acide chlorhydrique nécessaire pour obtenir une composition H^+/Sb^- égale à 0,65 ou à 0,70 :

Vieillissement θ (en jours).	$\frac{H^+}{Sb^-} = 0,65$. $-\ln\frac{\text{Sb labile}}{\text{Sb total}}$.	k (5).	$\frac{H^+}{Sb^-} = 0,70$. $-\ln\frac{\text{Sb labile}}{\text{Sb total}}$.	k (5).
1....................	0,34	0,34	0,29	0,29
2....................	0,55	0,28	0,46	0,23
3....................	0,81	0,27	0,67	0,22
4....................	1,06	0,27	0,94	0,23
5....................	1,31	0,26	–	–

3° Pour les rapports H^+/Sb^- compris entre 0 et 2/3 l'hypothèse simple de solutions composées seulement d'hexahydroxoantimoniate Sb^- restant labile et de polyantimoniate $(Sb\,H_{2/3})^{-1/3}$ devenant inerte semble contredite par les résultats de la figure 2.

Par exemple, au bout de 8 jours la solution de composition $H^+/Sb^- = 0,5$ se comporte, non pas comme si elle renfermait 75 % de polyantimoniate $(Sb\,H_{2/3})^{-1/3}$ devenu inerte et 25 % de monoantimoniate Sb^- resté labile, mais plutôt comme si elle contenait environ 50 % de polyantimoniate $(Sb\,H_{2/3})^{-1/3}$ devenu inerte et 50 % de polyantimoniate $(Sb\,H_{1/3})^{-2/3}$ labile (comparer les courbes 0,5 et 0,65).

En solution l'existence de ce dernier polyantimoniate ne se traduit par aucun point équivalent sur les courbes de titrages spectrophotométriques (6), conductimétriques (3) ou potentiométriques (4), mais on a isolé à l'état solide des polyantimoniates alcalins ayant cette composition (« triantimoniates » $Sb_3\,HM_2$) (7).

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) L. A. YOUTZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 37, 1903, p. 337; A. KOLB et FORMHALS, *Ibid.*, 58, 1908, p. 188; A. TRAVERS et JOUOT, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 605.

(2) L'iode libéré est constamment réduit par addition de thiosulfate.

(3) A. LOTTERMOSER et BUCHHOLZ, *Z. Elektrochem.*, 33, 1927, p. 514; E. BUCHHOLZ et VIEHWEGER, *Koll.-Beih.*, 51, 1940, p. 141; G. JANDER et OSTMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 315, 1962, p. 250.

(4) J. LEFEBVRE et Mme H. MARIA, non publié.

(5) $k = -(1/\theta)\ln$ (Sb labile/Sb total). Valeur moyenne de k : 0,25 j^{-1}.

(6) P. SOUCHAY et D. PESCHANSKY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1948, p. 439; B. RICCA, G. D'AMORE et A. BELLOMO, *Ann. Chimica*, 46, 1956, p. 491.

(7) G. KNORRE et P. OLSCHEWSKY, *Ber.*, 18, 1885, p. 2353.

(*Faculté des Sciences de Marseille, Laboratoire de Chimie M. P. C. III.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Composés définis et solutions solides dans des systèmes : tungstate alcalin-anhydride tungstique.* Note (*) de M. **Paul Caillet**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le monotungstate de sodium et celui de potassium se combinent à l'état solide, vers 750°C, à l'oxyde WO_3. Les produits de réaction sont étudiés par diffraction X et absorption infrarouge. Les seuls polytungstates mis en évidence sont : les ditungstate et tétratungstate de sodium; les ditungstate, tritungstate et tétratungstate de potassium. Ces tétratungstates acceptent en solution solide d'importantes quantités d'oxyde WO_3.

Les premières études par voie sèche des systèmes Na_2WO_4-WO_3 et K_2WO_4-WO_3 ont été faites par Parravano (1) et Van Liempt (2). Elles ont été poursuivies par Hoermann (3) au moyen de l'analyse thermique; les diagrammes sont imprécis du côté des fortes concentrations en WO_3.

Nous avons repris de façon systématique l'examen de ces systèmes par l'étude des combinaisons à l'état solide entre les tungstates alcalins M_2WO_4 (M = Na ou K) et l'oxyde WO_3. Les produits obtenus étaient identifiés par diffraction X et absorption infrarouge.

Des mélanges intimes de monotungstates alcalins et d'oxyde WO_3 en diverses proportions sont chauffés à l'air à des températures voisines de 750°C, pendant une quinzaine d'heures, puis ramenés à la température ambiante; on n'observe aucune variation de poids en cours de réaction. Dans ces conditions, les spectres de diffraction X des produits de réaction ne présentent plus les raies spécifiques des constituants et permettent la caractérisation des phases solides suivantes :

1° Les ditungstates $Na_2W_2O_7$ et $K_2W_2O_7$. Le ditungstate de potassium n'avait pas été mis en évidence avec certitude par Riche (4), et Hoermann (3) avait conclu de l'étude des diagrammes que ce composé n'existait pas.

Les tungstates Na_2WO_4 et $Na_2W_2O_7$ présentent des spectres X en parfait accord avec ceux de Lindquist (5) qui a déterminé les structures de ces deux composés.

2° Le trigunstate $K_2W_3O_{10}$. Nous ne mettons pas en évidence, en accord avec Hoermann (3), le tritungstate de sodium.

3° Les tétratungstates $Na_2W_4O_{13}$ et $K_2W_4O_{13}$. Nos spectres X (tableau I) diffèrent de ceux de Fedorov (6) et de Schmitz-Dumont (7), eux-mêmes en désaccord.

4° Des solutions solides d'oxyde WO_3 dans les tétratungstates. Les produits de réaction plus riches en oxyde WO_3 que les tétratungstates — de formules Na_2O, 4 WO_3 et K_2O, 4 WO_3 — présentent respectivement des spectres X invariables dans de très larges domaines dont les limites supérieures ont les concentrations : 6 WO_3 pour 1 Na_2O et 8 WO_3 pour 1 K_2O.

Au-dessus de ces concentrations le spectre X de l'oxyde WO_3 apparaît. Notre méthode ne met donc en évidence à l'état solide aucun polytungstate défini plus condensé que les tétratungstates.

De plus les densités de ces solutions solides croissent de façon régulière avec la teneur en oxyde WO_3, ce qui, joint à l'invariance des spectre X, montre que les tétratungstates alcalins sont des composés lacunaires.

TABLEAU I.

$Na_2W_4O_{13}$.				$K_2W_4O_{13}$.			
d (Å).	I.	*d* (Å).	I.	*d* (Å).	I.	*d* (Å).	I.
8,11	90	2,225	17	6,32	25	1,750	3
6,12	17	2,156	20	3,814	35	1,686	3
5,46	7	2,038	17	3,630	20	1,640	25
4,06	100	1,981	tf	3,258	30	1,584	18
3,78	95	1,945	5	3,156	100	1,491	tf
3,62	tf	1,912	7	2,995	tf	1,462	8
3,483	90	1,846	tf	2,769	tf	1,358	tf
3,148	5	1,826	17	2,634	18	1,320	tf
3,055	35	1,768	15	2,433	35	1,294	tf
2,878	15	1,729	tf	2,307	3	1,219	5
2,728	85	1,702	5	2,110	5	1,196	tf
2,590	15	1,678	tf	2,027	5	1,140	tf
2,489	25	1,649	7	1,910	10	1,091	tf
2,434	5	1,623	5	1,843	8	1,057	tf
2,384	5	1,575	70	1,823	20	1,015	tf
2,327	5	–	–				

L'étude des spectres d'absorption infrarouge de ces composés anhydres confirme les résultats précédents. Le domaine d'étude s'étend entre 2,5 et 15 μ; l'échantillonnage des produits se fait par suspension dans du Nujol entre deux disques de KBr. Les tungstates de potassium sont hygroscopiques, aussi leurs échantillons sont-ils préparés en atmosphère sèche.

Les tungstates alcalins rigoureusement anhydres n'ont, à notre connaissance, fait l'objet d'aucune mesure d'absorption infrarouge.

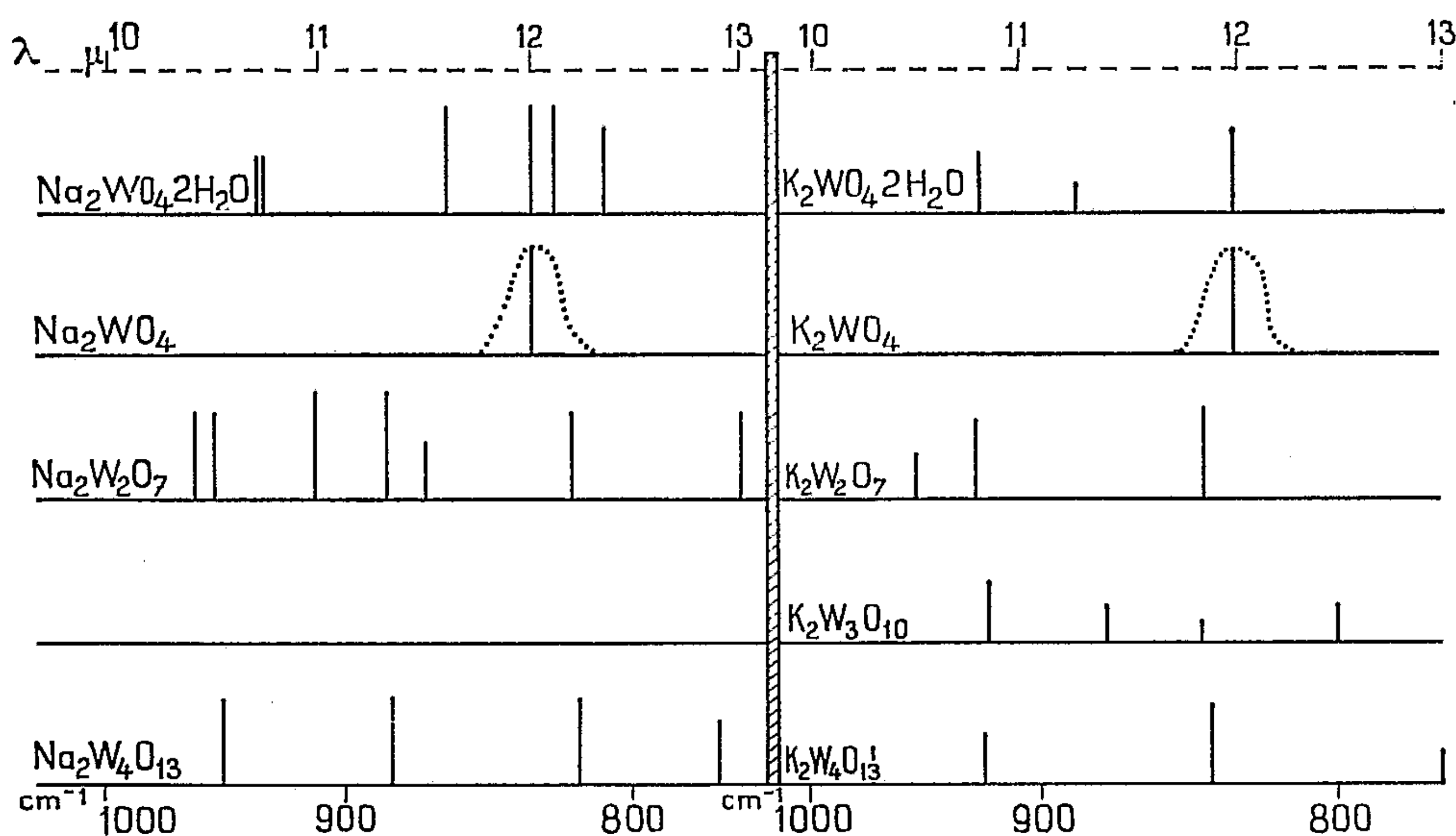
Par contre, C. Duval (8) et de nombreux autres chercheurs [(9), (10), (11)] se sont intéressés aux spectres infrarouges des dihydrates Na_2WO_4, 2 H_2O et K_2WO_4, 2 H_2O qui présentent, entre autres, une même bande d'absorption à 830 cm^{-1} attribuée à la fréquence ν_3 de l'ion tétraédrique WO_4^{2-} et respectivement les bandes à 933 et 926 cm^{-1} attribuées à la fréquence ν_1.

Nos préparations de tungstates anhydres ne présentent pas ces dernières bandes — donc ν_1 devient inactive — mais une seule bande située à 830 cm^{-1}, attribuée à ν_3. Avec nos méthodes d'isolement, nous n'observons aucune trace des bandes caractéristiques de l'eau, situées à 1 595 et 3 150 cm^{-1}. Par cette méthode infrarouge nous caractérisons donc les monotungstates anhydres et les distinguons des monotungstates

dihydratés. Les études de Miller et Vilkins ([9]) et de Yuknevitch ([10]) n'avaient pas permis cette distinction par suite sans doute d'une hydratation au cours des manipulations.

Le spectre infrarouge du ditungstate de sodium a été donné par Mme Viltange [([11]), ([12])].

Nous donnons, figure 1, les spectres d'absorption infrarouge qui caractérisent les différents tungstates et polytungstates alcalins que nous avons isolés.



L'examen de cette figure permet certaines conclusions :

— la fréquence ν_3 de 830 cm^{-1}, caractéristique des monotungstates, se retrouve avec de légers déplacements chez les polytungstates de sodium (820 cm^{-1}) et ceux de potassium (840 cm^{-1}). Elle caractériserait donc le groupe tétraédrique (WO_4) dont Lindquist ([5]) a montré l'existence dans la structure du ditungstate de sodium;

— la fréquence ν_1 du groupe (WO_4) deviendrait active chez les polytungstates de sodium (950 cm^{-1}) et les polytungstates de potassium (925 cm^{-1});

— le rapprochement des spectres des ditungstates d'une part et des tétratungstates d'autre part ne permet pas une caractérisation simple d'anions condensés.

Les solutions solides d'oxyde WO_3 dans les tétratungstates présentent des spectres infrarouges qui se modifient de façon continue à partir des spectres des tétratungstates, en fonction de la composition croissante en oxyde; les spectres évoluent progressivement vers ceux de formes limites de composition : 6 WO_3 pour 1 Na_2O et 8 WO_3 pour 1 K_2O.

Au-delà de ces limites supérieures, on observe une superposition des spectres de l'oxyde et de celui des solutions solides limites.

Ainsi l'absorption infrarouge permet de caractériser ces diverses solutions solides alors que la diffraction X en donnait des spectres invariables dans les domaines respectifs d'existence.

(*) Séance du 11 février 1963.

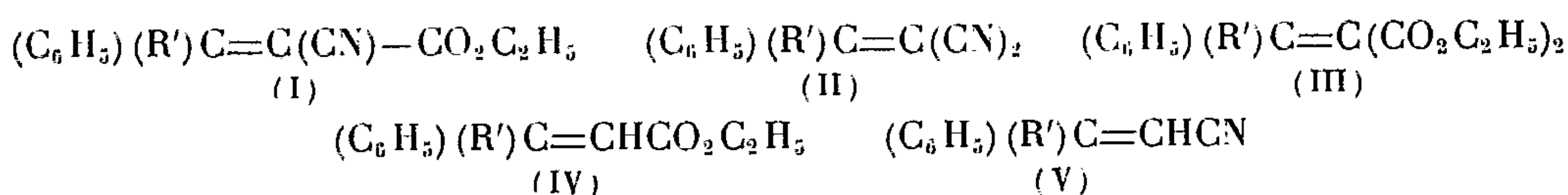
(1) PARRAVANO, *Gazz. Chim. Ital.*, 39, n° 2, 1909, p. 55.
(2) J. A. M. VAN LIEMPT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 143, 1925, p. 285.
(3) F. HOERMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 177, 1929, p. 145.
(4) A. RICHE, *Ann. Chim. Phys.*, 50, 1857, p. 5.
(5) I. LINDQUIST, *Acta. Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 1066.
(6) C. FEDOROV et M. MOKHOSSEV, *Zhur. Neorg. Khim.*, 49, 1962, p. 103.
(7) O. SCHMITZ-DUMONT, I. BRUNS et I. HECKMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 271, 1953, p. 347.
(8) C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 13, 1955, p. 427.
(9) F. MILLER et C. VILKINS, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1253.
(10) G. YUKHNEVITCH, *Optika i Spekt.*, 9, 1960, p. 335.
(11) Mme M. VILTANGE, 20e *Cong. Group. Avance Meth. Anal. Spect. Prod. Met.*, Paris, 1957, p. 121.
(12) Mme M. VILTANGE, 3e Trabajos Reunion Intern. Reactividad Solidos, Madrid, 1957, p. 723.

(*Laboratoire de Chimie minérale B, Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction polarographique dans la diméthylformamide de quelques esters et nitriles α-éthyléniques en présence de phénol ou d'acide benzoïque.* Note (*) de M. **Michel Bargain**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les polarogrammes d'un certain nombre d'esters et de nitriles α-éthyléniques en solution dans la diméthylformamide et en présence de quantités croissantes de phénol ou d'acide benzoïque ont été enregistrés. De ces résultats, quelques hypothèses sur le mécanisme de protonation des ions radicaux libres ont été avancées. Ce mécanisme paraît étroitement lié à la structure des composés.

La réduction polarographique des composés de formules générales (I), (II), (III), (IV) et (V) en solution dans la diméthylformamide a fait l'objet d'un précédent travail ([1]) :



$(C_6H_5)(R')C{=}C(CN){-}CO_2C_2H_5$ (I) $(C_6H_5)(R')C{=}C(CN)_2$ (II) $(C_6H_5)(R')C{=}C(CO_2C_2H_5)_2$ (III)

$(C_6H_5)(R')C{=}CHCO_2C_2H_5$ (IV) $(C_6H_5)(R')C{=}CHCN$ (V)

Le comportement singulier de certains esters-nitriles (I) et dinitriles (II) (intensité de diffusion de la deuxième vague anormalement faible) nous a conduit à étudier la réduction polarographique de ces composés en présence de phénol et d'acide benzoïque. L'action des donneurs de protons a déjà été utilisée pour préciser la stabilité des ions radicaux libres dans la diméthylformamide [([2]), ([3])].

Les conditions opératoires et les caractéristiques du capillaire sont celles indiquées dans une précédente Note ([1]). Les potentiels sont exprimés en volts, en valeur absolue et pris par rapport à l'anode de mercure.

Nous désignerons par m et n les concentrations respectives exprimées en millimoles par litre de phénol et d'acide benzoïque.

1. *Phénol.* — 1° Pour les composés (I), (II) et (III) avec $R' = C_6H_5$, aucune modification de l'allure des vagues n'est observée, même lorsque $m = 10$.

Par contre lorsque $R' = H$, CH_3, C_2H_5 ou $C_6H_5CH_2$, l'addition de faibles quantités de phénol fait croître l'intensité (I_L) de la 2e vague et modifie légèrement le potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$). Les valeurs du tableau A sont données à titre d'exemple.

Tableau A.

m	0.			3.			10.		
$E_{\frac{1}{2}}$ (V)	0,67	0,50	0,99	0,66	0,49	0,99	0,65	0,50	0,99
	1,31	1,32	1,37	1,37	1,31	1,31	1,35	1,31	1,29
I_L (μA)	4,14	4,08	3,90	4,44	4,58	4,32	4,38	4,02	4,20
	0,4	0,6	2,04	4,32	3,0	4,30	4,58	3,60	4,20
Composés (R' = H)	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)

2° Pour les acrylates (IV) et acrylonitriles (V) l'action du phénol se traduit par une diminution de l'intensité de la seconde vague au profit de la première. Celle-ci atteint rapidement la hauteur correspondant à l'addition de 2 F. Au tableau B figurent les résultats relatifs au composé (V) pour lequel R' = C_6H_5.

TABLEAU B.

m.	$E_{\frac{1}{2}}$ (V).		I_L (µA).	
0	1,25	1,59	3,72	3,00
1	1,20	1,58	5,16	2,16
3	1,16	-	7,80	-

2. *Acide benzoïque.* — 1° Les polarogrammes des esters nitriles (I), dinitriles (II) et diester (III), avec R' = C_6H_5 ne subissent toujours aucune modification même en présence de fortes quantités d'acide benzoïque $n = 20$.

2° Les esters nitriles (I) pour lesquels R' = H, CH_3, C_2H_5 ou $C_6H_5CH_2$ et le diester (III) avec R' = H évoluent d'une manière identique aux acrylates (IV) et acrylonitriles (V) sous l'action du phénol.

3° Pour les dinitriles (II) avec R' = H, CH_3, C_2H_5 ou $C_6H_5CH_2$, une nouvelle vague prend naissance entre les deux préexistantes. Ce phénomène a été également observé par Given [4] lors de l'étude de la réduction polarographique des cétones dans la diméthylformamide, en présence de phénol. Le tableau C reproduit les résultats se rapportant au composé pour lequel R' = H.

TABLEAU C.

n.	$E_{\frac{1}{2}}$ (V).			I_L (µA).		
0	0,50	-	1,32	4,08	-	0,60
3	0,50	1,04	1,31	3,90	1,02	3,60
10	0,49	0,96	1,31	4,14	1,20	4,14

4° A un potentiel moins négatif que celui de la première vague, une autre onde polarographique apparaît pour les acrylates (IV) et acrylonitriles (V). Celle-ci croît avec la concentration en acide benzoïque pour atteindre l'intensité correspondant à l'addition de deux électrons. Les résultats sont explicités dans le tableau (D) pour le composé (V) (R' = C_6H_5).

TABLEAU D.

n.	$E_{\frac{1}{2}}$ (V).			I_L (µA).		
0	-	1,25	1,59	-	3,72	3,00
0,5	1,09	1,25	1,59	1,56	3,30	2,82
1	1,10	1,25	1,60	4,74	1,56	1,08
3	1,18	1,27	-	4,82	3,30	-
10	1,19	-	-	8,04	-	-

En conclusion : les résultats obtenus mettent en évidence l'importance de la protonotion dans l'établissement d'un mécanisme de réduction polarographique.

Il paraît logique, compte tenu des connaissances actuelles, d'attribuer à la vitesse de protonation des ions radicaux libres, la grande différence de comportement entre les séries de composés étudiés.

1° Cette vitesse peut être considérée comme très lente pour les composés (I), (II) et (III) lorsque le radical $R' = C_6H_5$.

Pour les autres esters nitriles (I), dinitriles (II) et diesters (III), le rôle du phénol, aux concentrations envisagées, se borne à faire croître l'intensité de la deuxième vague. On peut penser que la réduction de l'ion radical libre est alors favorisée au détriment de la dimérisation.

2° Lorsque la protonation de l'ion radical libre s'effectue dès sa formation sur l'électrode, il apparaît une vague à 2 F à un potentiel voisin de celui de la première vague ([5]). Ceci a été observé pour les esters nitriles (I) et diesters (III) non diphénylés sous l'action de l'acide benzoïque et pour les acrylates (IV) et acrylonitriles (V) sous l'action du phénol. On notera la différence de stabilité entre leurs ions radicaux libres.

3° Le comportement des dinitriles (II), acrylates (IV) et acrylonitriles (V) en présence d'acide benzoïque n'a pas encore reçu d'interprétation.

(*) Séance du 11 février 1963.

([1]) M. Bargain, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1948.
([2]) P. H. Given, M. E. Peover et J. Schoen, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2674.
([3]) S. Wawzonek, A. Gundersen, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 537.
([4]) P. H. Given, M. E. Peover, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 385.
([5]) G. J. Hoijtink, J. Van Schooten, E. de Boer et W. I. J. Aalbersberg, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 73, 1954, p. 355.

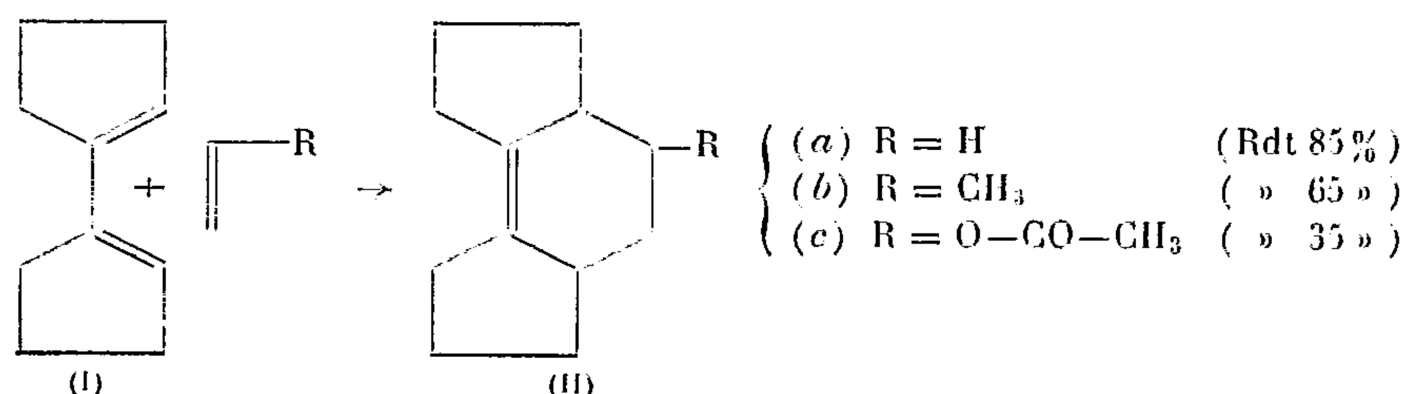
(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de dérivés hydro-as-indacéniques.* Note (*) de MM. **Georges Le Guillanton**, **Olivier Riobé** et **Maurice Lamant**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par condensation à haute température du bicyclopentène-1 yle avec l'éthylène, le propylène et l'acétate de vinyle, on obtient, à côté du produit de dimérisation du diène, des dérivés décahydro-as-indacéniques. La déshydrogénation sur soufre conduit aux hexahydro-as-indacènes. Elle est d'abord précédée d'une élimination d'eau ou d'acide acétique dans le cas du décahydro-as-indacénol ou de son acétate.

Dans un précédent travail [1], l'un de nous a montré que le bicyclopentène-1 yle (I) était un diène très réactif vis-à-vis de l'anhydride maléique et des dérivés acryliques. Étant donné cette réactivité et afin de développer l'étude des dérivés hydro-as-indacéniques, nous avons tenté la condensation entre ce diène et certains philodiènes rarement utilisés dans la synthèse de Diels et Alder : éthylène, propylène, acétate de vinyle.

Étant donné la faible réactivité de ces composés, un chauffage prolongé en autoclave est nécessaire pour obtenir des rendements acceptables, malgré la dimérisation par la chaleur du diène de départ.



Les constantes des composés (II) sont rassemblées dans le tableau suivant :

R.	Formule.	Température et durée de la réaction.		É (°C/mm).	n_D^t.	d_4^t.	Analyse. Calculé %. C.	Calculé %. H.	Trouvé %. C.	Trouvé %. H.
(*a*) H...........	$C_{12}H_{18}$	185°	80 h	112–114/15	$1,5118^{19}$	$0,961^{19}$	88,88	11,11	88,05	11,10
(*b*) CH_3.........	$C_{13}H_{20}$	185	150	117/13	$1,5108^{17}$	$0,950^{17}$	88,63	11,36	88,35	11,35
(*c*) $OCOCH_3$.....	$C_{14}H_{20}O_2$	150	160	153/13	$1,5095^{15}$	$1,051^{15}$	76,36	9,09	76,50	9,40

Si, dans le cas de l'éthylène et du propylène, les rendements sont satisfaisants, ceci est dû à une activation thermique importante, ce qui n'est plus possible avec l'acétate de vinyle qui se décompose au-dessus de 150°.

De plus, dans le cas de ce dernier philodiène, on note une importante dimérisation du bicyclopentène-1 yle (I) pouvant atteindre 60 % du diène de départ. A côté du produit d'addition (II *c*) attendu, nous isolons le (*cyclopentène-*1 *yl*)-4 *triméthylène-*4.5 *décahydro-*1.2.3.3 *a*.4.5.5 *a*.6.7.8 *as-indacène* (III) ($C_{20}H_{28}$), $É_{19}$ 208-209°; n_D^{12} 1,5525; d_4^{13} 1,032.

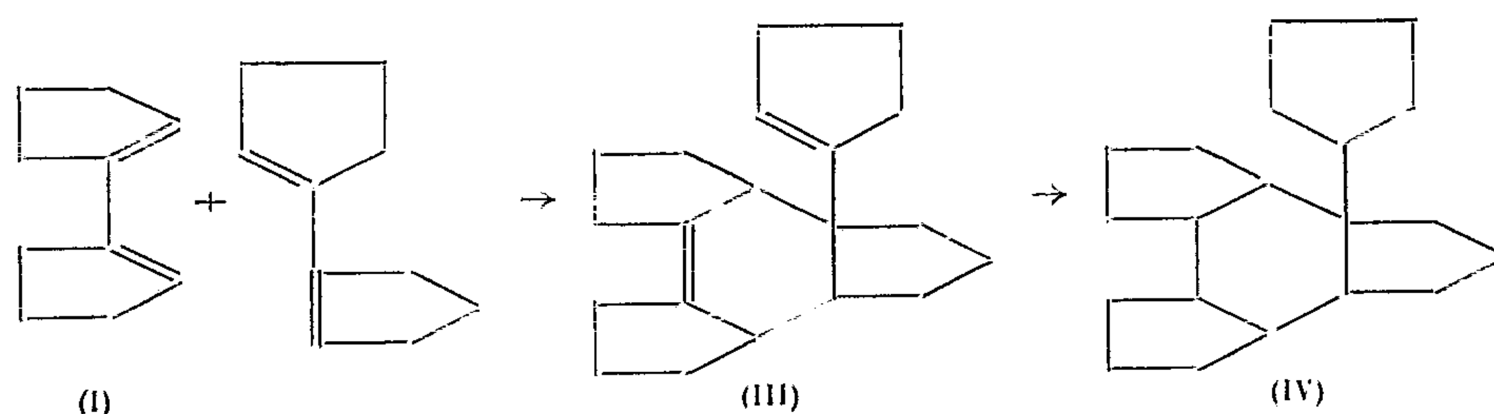
Analyse : calculé %, C 89,55; H 10,44; trouvé %, C 89,0; H 10,4.

Dans la synthèse diénique de (I) et du propylène, la dimérisation n'atteint plus que 30 %.

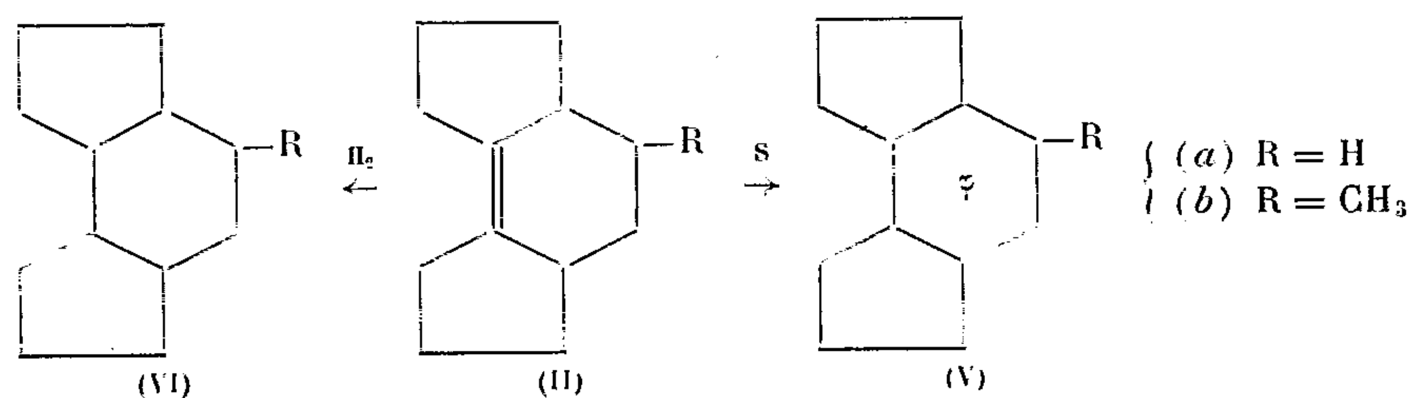
La présence de deux doubles liaisons dans (III) a été confirmée par l'hydrogénation sur nickel Raney et sous pression. On isole alors le *cyclopentyl-4 triméthylène-4.5 dodécahydro-as-indacène* (IV) ($C_{20}H_{32}$), $É_{17}$ 218°; $n_D^{13,5}$ 1,5418; $d_4^{13,5}$ 1,032.

Analyse : calculé %, C 88,23; H 11,76; trouvé %, C 88,4; H 11,35.

On ne note plus, dans cet hydrogénat, d'absorption infrarouge dans le domaine 1600-1700 cm^{-1}.



La structure indacénique des produits d'addition (II *a*) et (II *b*) a été confirmée par la déshydrogénation sur soufre. Les produits obtenus sont respectivement l'hexahydro-as-indacène (V*a*) et le méthyl-4 hexahydro-as-indacène (V*b*), dont les constantes sont en excellent accord avec celles déjà décrites pour ces mêmes composés obtenus par une autre voie ([2]).



L'hydrogénation catalytique de (II*a*) et (II*b*) effectuée sous pression en présence de nickel Raney conduit aux carbures saturés correspondants (VI).

Dodécahydro-as-indacène (VI*a*) ($C_{12}H_{20}$), $É_{21}$ 128°; n_D^{16} 1,5058; d_4^{16} 0,956.

Analyse : calculé %, C 87,8; H 12,19; trouvé %, C 88,0; H 12,1.

Méthyl-4 dodécahydro-as-indacène (VI*b*) ($C_{13}H_{22}$), $É_{12}$ 108-110°; n_D^{15} 1,4998; d_4^{15} 0,942.

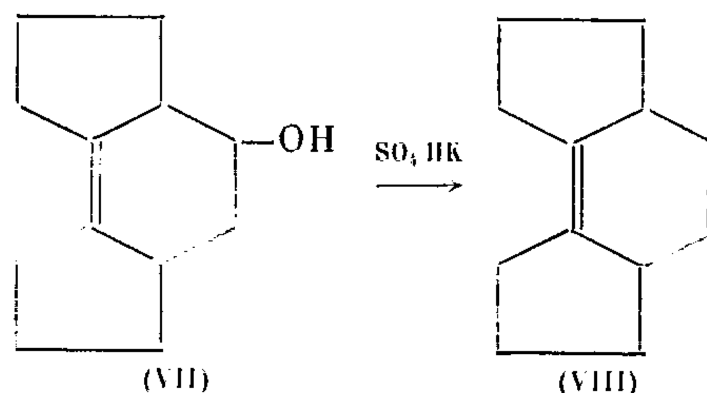
Analyse : calculé %, C 87,64; H 12,36; trouvé %, C 88,0; H 12,5.

Par saponification de l'acétoxy-4 décahydro-as-indacène (II*c*), on obtient, avec un rendement de 93 %, l'*hydroxy-4 décahydro-as-indacène* (VII) ($C_{12}H_{18}O$), $É_{19}$ 152-154°; n_D^{22} 1,5345; d_4^{22} 1,051; ν_{OH} 3 400 cm^{-1}.

Analyse : calculé %, C 80,89; H 10,11; trouvé %, C 80,55; H 10,35.

Cet alcool (VII) est facilement déshydraté par SO_4HK en *octa-hydro*-1.2.3.3 *a*.5 *a*.6.7.8 *as-indacène* (VIII) ($C_{12}H_{16}$), $É_{13}$ 115-117°; $n_D^{19,5}$ 1,5413; $d_4^{19,5}$ 0,996. Rdt 70 %.

Analyse : calculé %, C 90,0; H 10,00; trouvé %, C 89,2; H 9,9.



Le spectre infrarouge de (VIII) confirme sa structure et prouve qu'il n'y a pas eu migration des doubles liaisons avec formation éventuelle d'un diène conjugué.

Cette facilité de déshydratation fait comprendre pourquoi les essais de déshydrogénation par le soufre de l'alcool (VII) ou de son acétate (II *c*) aboutissent toujours à la production d'hexahydro-1.2.3.6.7.8 as-indacène (V*a*), et semblent prouver que la phase première de la réaction est l'enlèvement d'eau ou d'acide acétique.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) G. Le Guillanton, *Thèse*, Paris, 1962 (à paraître dans *Bull. Soc. Chim.*).

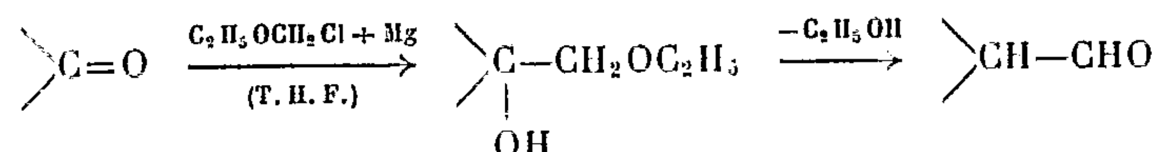
(2) V. R. Skvarchenko, R. Ya. Levina et O. Yu. Oklobystin, *Dokl. Akad. Nauk*, 99, 1954, p. 789-792; *Chem. Abstr.*, 49, 1955, p. 5414.

(*Laboratoire de Chimie organique, Université Catholique de l'Ouest, Angers.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les méthylcyclohexylaldéhydes. Dihydrocyclocitral et β-cyclocitral.* Note (*) de MM. **Henri Normant** et **Marcel de Botton**, transmise par M. Marcel Delépine.

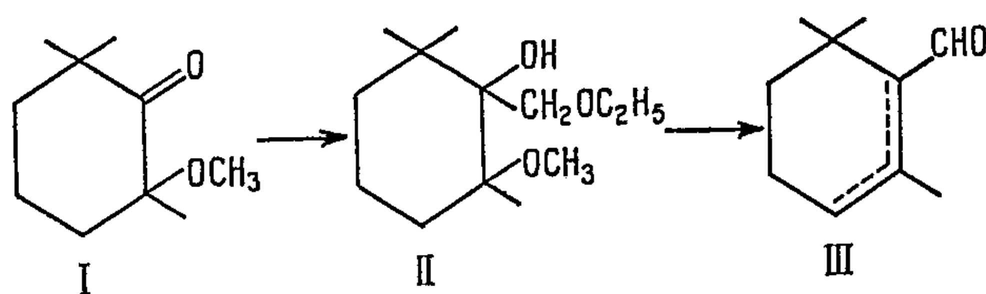
Le passage de la triméthyl-2.2.6 cyclohexanone aux cyclocitrals a été réalisé, selon deux procédés, par la réaction de Normant-Crisan.

Normant et Crisan ([1]) ont réalisé la transformation des cétones en aldéhydes selon le principe suivant :



Nous avons appliqué cette méthode à diverses cyclanones renfermant un, deux, trois et quatre groupes méthyles. Dans la présente Note, nous décrivons la préparation du dihydrocyclocitral et du β-cyclocitral à partir de la triméthyl-2.2.6 cyclohexanone.

Nous avons d'abord opéré selon le schéma (*a*) :



On pouvait espérer que la création de la fonction aldéhyde à partir de (II) s'accompagnerait d'une élimination de CH_3OH conduisant au cyclocitral (III). Ceci a lieu dans de bonnes conditions mais fournit un mélange d'isomères α et β.

On prépare le dérivé méthoxylé (I) à partir du chloré correspondant, lui-même obtenu avec des rendements élevés (92 %) en traitant la triméthylcyclohexanone par PCl_5 ([2]) vers 40°.

Les constantes du composé chloré sont : $É_{12}$ 80,5-81°; $n_D^{19,5}$ 1,4679; d_{24}^{24} 1,0398; analyse : calculé %, C 61,88; H 8,59; Cl 20,34; trouvé %, C 61,49; H 8,61; Cl 20,47.

Le passage au dérivé méthoxylé (I) s'effectue facilement ([3]) en opérant avec CH_3ONa à 60° (Rdt 83 %). La cétone méthoxylée obtenue présente les constantes suivantes : $É_{15}$ 74-75°; n_D^{20} 1,4468; d_{23}^{23} 0,932; analyse : calculé %, C 70,59; H 10,59; trouvé %, C 70,71; H 10,72; dinitro-2.4 phénylhydrazone (aiguilles oranges): F 127-128° (éthanol).

Le rendement en (II) de la condensation magnésienne sur (I) est de 60 % environ. Le composé (II) est un mélange d'isomères : diverses fractions de distillation, dont l'analyse des éléments correspond toujours à la for-

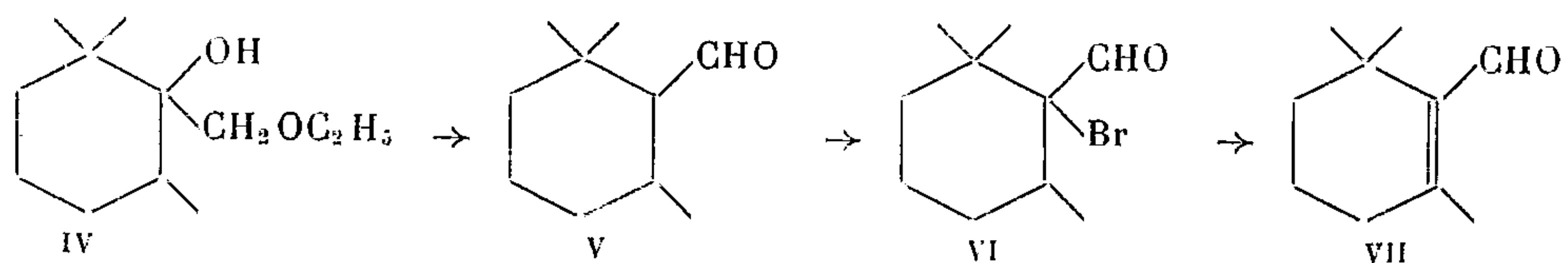
mule $C_{13}H_{26}O_3$, montrent une variation très nette des constantes physiques (indice de réfraction et intensité de la bande OH dans le spectre infrarouge). Nous indiquons les valeurs suivantes : $É_{15}$ 116-135°; $n_D^{20,5}$ 1,4571 à 1,4649; d_{24}^{24} 0,963; analyse : calculé %, C 67,82; H 11,30; trouvé %, C 67,62; H 11,28.

La transformation de ce produit en (III) par chauffage à reflux en présence d'un gros excès d'acide formique est la plus complète au bout de 4 à 5 h. Un chauffage prolongé conduit à un pourcentage élevé de résines.

L'aldéhyde éthylénique est ainsi obtenu avec un rendement de 80 à 85 % : $É_{15}$ 87-102°. L'indice de réfraction, et surtout le spectre infrarouge montrent qu'il s'agit là d'un mélange d'isomères : α- et β-cyclocitral (bande éthylénique à 1610 cm⁻¹, bandes carbonyles à 1665 cm⁻¹ pour l'isomère β et à 1713 cm⁻¹ pour l'isomère α, et à 830 cm⁻¹ une bande forte de déformation du CH aldéhydique).

Cette méthode permet donc d'arriver au cyclocitral avec de bons rendements, mais le produit obtenu est un mélange des deux isomères α et β.

Une autre méthode (schéma *b*) conduit, par contre, au β-cyclocitral pur :



L'éther de glycol (IV) est obtenu avec un rendement de 60-65 % par la réaction de Normant-Crisan. C'est encore un mélange d'isomères stériques. Les valeurs observées sont : $É_{15}$ 106-120°; n_D^{20} 1,4579 à 1,4589; analyse : calculé %, C 72,00; H 12,00; trouvé %, C 72,21; H 11,89.

Chauffé avec l'acide formique, il conduit au dihydrocyclocitral (V) (Rdt 85 %) : $É_{13}$ 78-83°; n_D^{19} 1,4579; d_{24}^{24} 0,909; analyse : calculé %, C 77,92; H 11,68; trouvé %, C 77,58; H 11,51; spectre infrarouge : C=O à 1718 cm⁻¹ et C—H aldéhydique à 2 680 cm⁻¹; dinitro-2.4 phénylhydrazone (jaune clair, recrist. éthanol) F 118 à 168° (dû aux isomères cis et trans; isomère trans F 168°); analyse : calculé %, C 57,48; H 6,58; N 16,76; trouvé %, C 57,81; H 6,56; N 16,74.

Ces diverses constantes sont conformes à celles données par la littérature ([4]).

Cette réaction constitue une bonne synthèse du dihydrocyclocitral.

Cet aldéhyde peu accessible était obtenu par hydrogénation du β-cyclocitral ([4a]), par oxydation du dihydrocyclogéraniol ([5]) ou cyclocitronellol ([4b]), ([4c]), ([6]), ou par réduction du chlorure de l'acide dihydrocyclogéranique ([4d]).

La bromuration de l'aldéhyde (V) et (VI) est réalisée dans de bonnes conditions (Rdt) 75 %) en chauffant dans le chloroforme à reflux pendant une demi-heure en présence de $CaCO_3$. On peut isoler l'aldéhyde bromé,

en le distillant sous une pression suffisamment réduite pour éviter sa décomposition : $É_{0,5}$ 85° (obtenu généralement avec une pureté de 90 %); analyse : calculé %, Br 34,33; trouvé %, Br 34,97.

La débromhydratation en (VII) se fait sous atmosphère d'azote par chauffage de 2 h à reflux en milieu pyridinique. Le spectre infrarouge montre alors la présence d'un aldéhyde éthylénique qui est l'isomère β du cyclocitral attendu (bandes C=C à 1610 cm^{-1}, C=O conjugué à 1665 cm^{-1} et la bande de déformation du C—H aldéhydique à 830 cm^{-1}); le spectre ultraviolet (λ_{max} C=C : 2 475 Å) confirme ceci. Le produit renferme parfois des traces d'isomère α qu'on peut alors éliminer dans les têtes de distillation. Le rendement en β-cyclocitral est de 68-70 %.

Lorsque les mêmes réactions (fixation de Br_2 et enlèvement de HBr) sont effectuées sur l'acétal diéthylique de (V) ($É_{0,2}$ 70°), la synthèse est réalisée avec une étape supplémentaire, sans par ailleurs amélioration dès rendements.

Les constantes obtenues pour le β-cyclocitral sont : $É_{15}$ 94-97°; n_D^{25} 1,4935; analyse : calculé %, C 78,95; H 10,52; trouvé %, C 79,00; H 10,17.

Cette méthode d'obtention est intéressante du fait que le β-cyclocitral n'était obtenu jusqu'ici qu'avec des rendements assez faibles par cyclisation du citral ([4c]), ([7]), ou encore par oxydation des cyclogéraniols ([4b]), ou par réduction indirecte des acides cyclogéraniques ([8]).

En effet, elle réalise en quatre étapes dont les rendements sont satisfaisants, la transformation de la triméthyl-2.2.6 cyclohexanone en β-cyclocitral.

(*) Séance du 4 février 1963.

([1]) H. Normant et C. Crisan, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 459.

([2]) A. Bell, T. H. Strickland et G. Wright, *J. Org. Chem.*, 16, 1951, p. 1742.

([3]) K. R. Bharucha, H. L. Cohen et G. Wright, *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 1097; J. Meinwald et C. C. Cornwall., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5991; C. L. Stevens et A. J. Weinheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4074.

([4]) *a*. V. Prelog et H. Frick, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 417; *b*. A. Lauchenauer et H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 1265; *c*. L. Colombi, A. Bosshard, H. Schinz et C. F. Seidel, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 265; *d*. P. Bächli et H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 1160.

([5]) A. Skita, *Ber.*, 42, 1909, p. 1635.

([6]) H. Barbier, *Helv. Chim. Acta*, 23, 1940, p. 529.

([7]) F. Tiemann, *Ber.*, 33, 1900, p. 3703 et 3719; H. H. Strain, *J. biol. Chem.*, 102, 1933, p. 137; R. Kuhn et G. Wendt, *Ber.*, 69, 1936, p. 1555.

([8]) G. Merling, *Ber.*, 41, 1908, p. 2064; L. Ruzicka et H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 23, 1940, p. 959.

(*Laboratoire de Synthèse organique*, 1, *rue Victor-Cousin*, *Paris*, 5e.)

MINÉRALOGIE APPLIQUÉE. — *Phénomènes régissant la flottation et tubes d'épreuves.* Note (*) de M. **Robert Houot**, transmise par M. Marcel Roubault.

La technique de valorisation des minerais par le processus de la flottation est encore utilisée de façon relativement empirique. La présente Note vise à montrer qu'avec des tubes d'épreuves simples, les phénomènes fondamentaux agissant aux interfaces liquide-gaz-solide qui sont à la base du processus d'adhésion des particules minérales sur les bulles de gaz sont mis en évidence : la récupération des produits flottés reflète de façon fidèle les variations des angles de contact, de la tension superficielle et de la répartition du collecteur à l'interface liquide-gaz.

Dispositif utilisé : Cellule Hallimond-Fuerstenau de 100 ml dont l'orifice d'arrivée de gaz est : soit un capillaire de 300 μ, soit un disque de verre poreux, de diamètre 25 mm, de porosité variant de 1 à 4 (porosité 1 : pores de 90 à 150 μ; 3 : pores de 20 à 40 μ; 4 : pores de 10 à 20 μ). Le gaz utilisé est de l'azote. Le minerai flotté est de la wolframite (provenant de la mine de Montmins) dont la granulométrie est comprise entre 0,147 et 0,175 mm. On a examiné l'influence de ces différentes cellules sur le taux de récupération de la wolframite en fonction de la concentration en réactif (réactif Cyanamid 710 qui est un sel d'acide gras végétal), et l'influence du débit de gaz sur ces récupérations.

Influence de la concentration en réactif. — Avec la cellule à tube capillaire de 300 μ, l'augmentation du taux de récupération est régulière jusqu'à 60 % (courbe 0, *fig.* 1).

Avec les cellules munies de fonds poreux, le taux de récupération est nettement plus élevé (courbes 1, 3 et 4, *fig.* 1).

Cette augmentation de la récupération est liée à une meilleure répartition du gaz. Avec un débit d'azote de 1,8 l/h nous avons 65 bulles de taille moyenne 5 mm pour le tube capillaire, 1300 bulles de 2 mm pour la porosité 1, 1600 bulles de 1,5 mm pour la porosité 3 et 2 800 bulles de 1 mm pour la porosité 4.

En outre, pour les cellules à fond poreux, un maximum de récupération se situe entre 100 mg/l (porosité 3 et 4) et 200 mg/l (porosité 1) dans les courbes 1, 3 et 4 de la figure 1. Ceci provient de l'action du collecteur sur la bulle d'air, action déjà citée par V. I. Klassen [2] : la tension superficielle du liquide s'abaisse régulièrement spécialement à partir d'une concentration de collecteur de 100 mg/l. La diminution est d'autant plus grande que les bulles tardent à se former. La force d'adhésion tend donc à s'abaisser et la récupération décroît.

Ceci se remarque normalement sur les bulles de gaz issues des fonds poreux les plus fins (courbes 3 et 4). Les dimensions des bulles sont plus réduites et leur temps de contact avec le réactif est plus grand.

Il en résulte une mousse abondante et très stable qui collecte moins les particules de wolframite.

Pour la porosité 1, ce phénomène s'observe encore, mais à un taux plus réduit et plus tardivement (concentration : 200 mg/l, courbe 1, *fig.* 1). Les bulles sont plus volumineuses et de vitesse ascensionnelle plus grande. Pour le tube capillaire, on n'observe pas ce maximum, même à des concentrations élevées (400 mg/l).

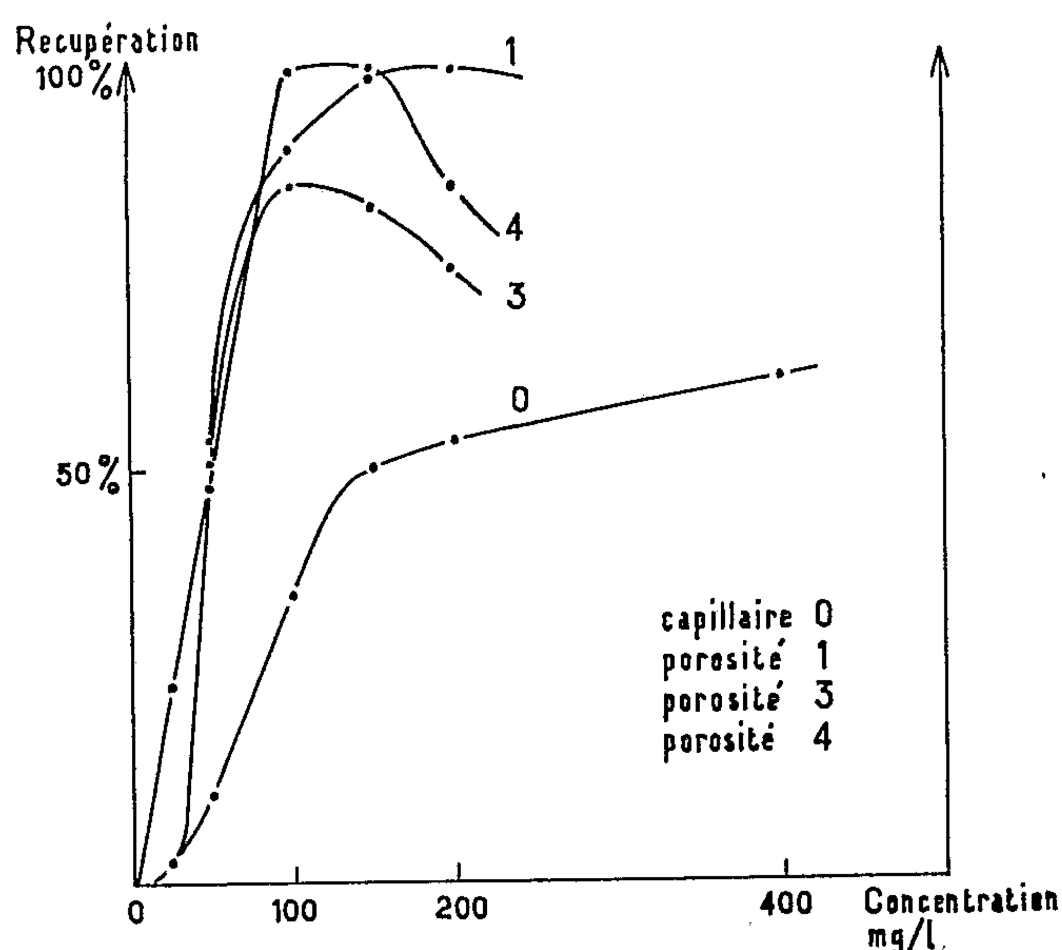


Fig. 1.

La tension superficielle γ de la solution de réactif a été mesurée par l'ascension capillaire. Les résultats sont résumés sur la courbe 1 de la figure 3. On peut en déduire l'excès Γ de réactif en surface au moyen de la formule de Gibbs :

$$\Gamma = -\frac{c}{\mathrm{RT}}\frac{\partial\gamma}{\partial c},$$

où c est la concentration en réactif et γ la tension superficielle.

Nous obtenons ainsi la courbe 2 (*fig.* 3) qui présente un maximum pour 100 mg/l, où $\Gamma = 8{,}2.10^{-10}$ mole/cm² (soit $23{,}8.10^{-8}$ g/cm²). Le réactif a une masse volumique de 1,03 et une masse moléculaire voisine de 290. Un film continu monomoléculaire serait d'épaisseur voisine de 35 Å pour une surface carrée de 4,2 Å de côté, soit une masse par unité de volume de $33{,}7.10^{-8}$ g/cm². Selon ces hypothèses, la couche adsorbée représenterait en première approximation 70 % de la surface totale.

Influence du débit de gaz (*fig.* 2). — On constate un maximum de récupération pour un débit de 1,8 l/h d'azote. Ceci correspond pour le tube capillaire à un taux de 90 l/m³ et, pour les cellules à fond poreux, 110 l/m³ (courbes A et B). Nous avons donc, en plus d'une meilleure répartition du gaz, un taux

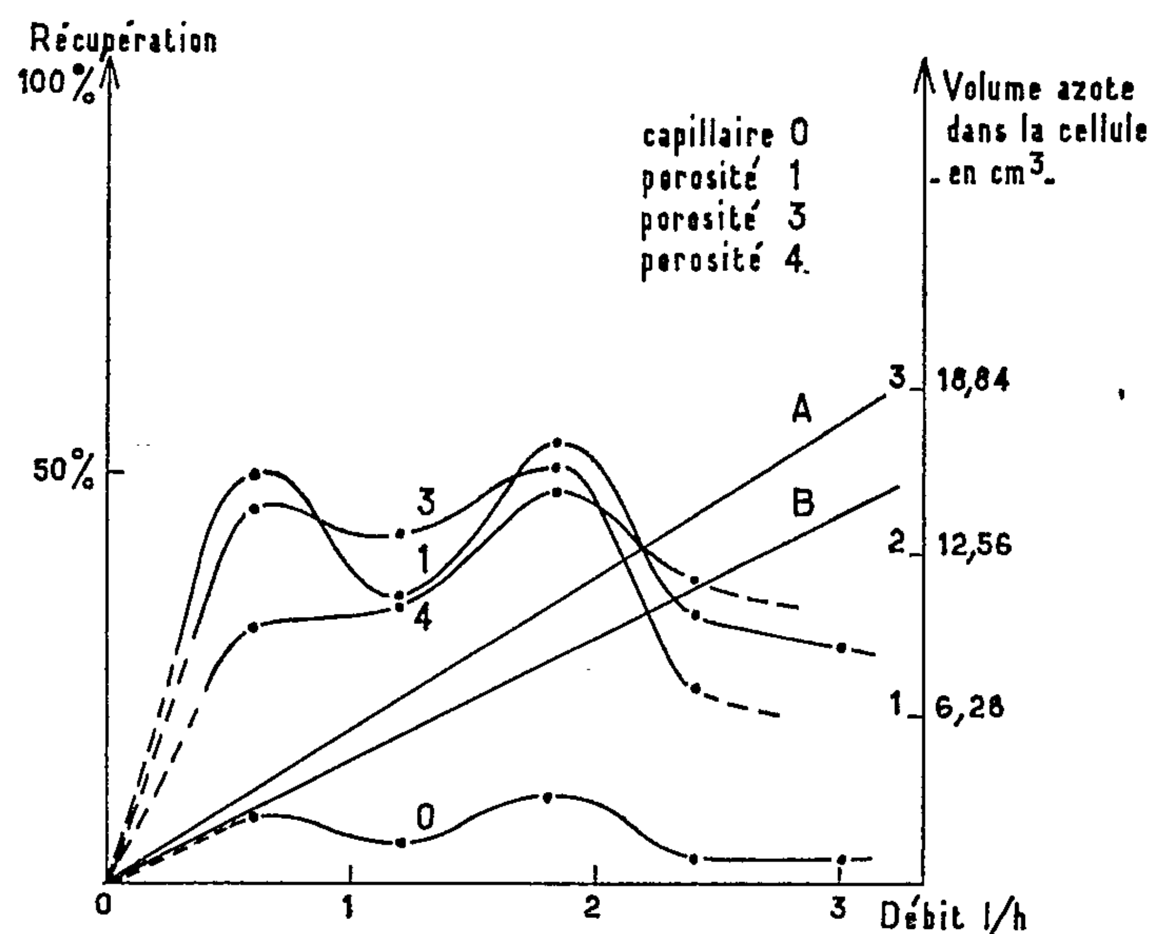


Fig. 2.

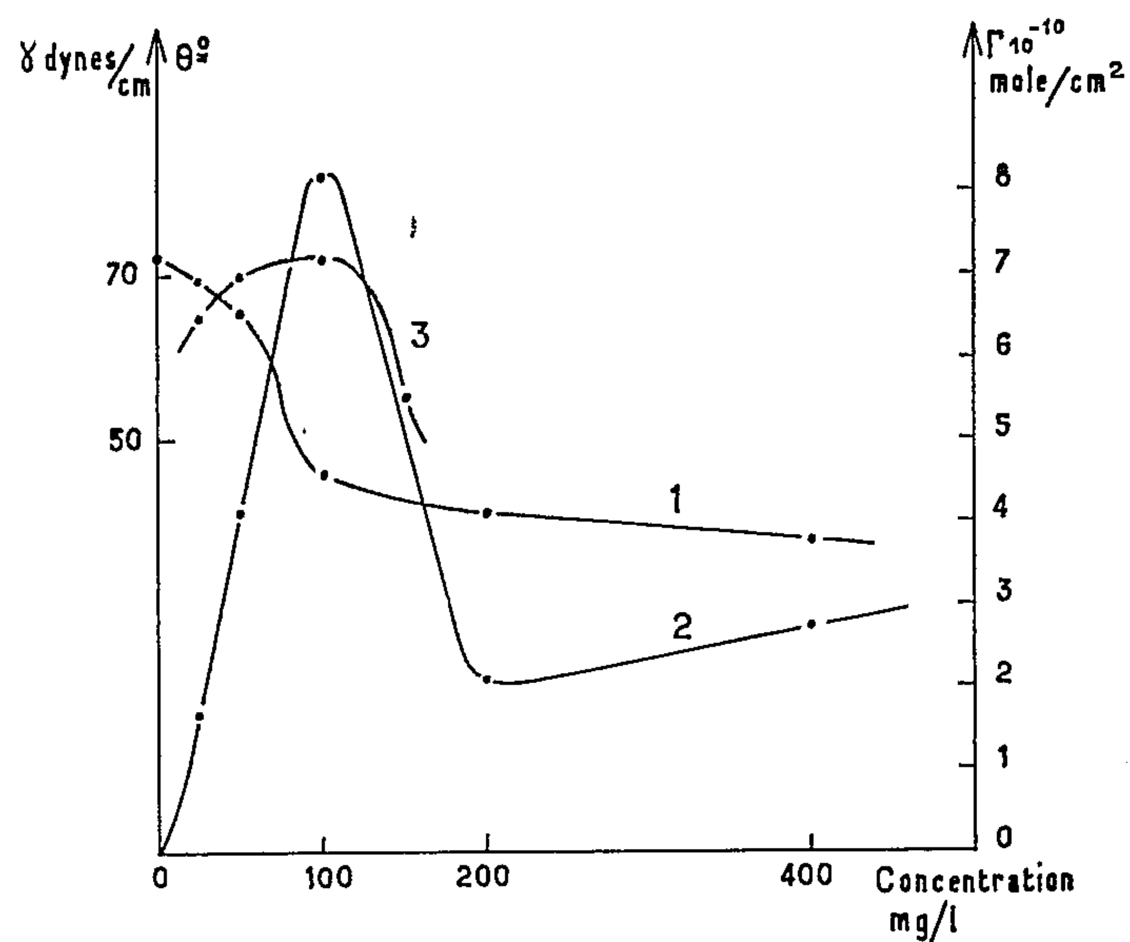


Fig. 3.

d'aération supérieur dans les cellules à fond poreux. D'autre part, on remarque qu'à de faibles débits (0,6 l/h) nous avons pour les porosités fortes (capillaire, porosité 1 et à un degré moindre porosité 3), un maximum secondaire. Ceci provient de la faible turbulence du système qui permet

une bonne collection des produits. Pour un débit de 1,2 l/h, la turbulence, en augmentant, crée une coalescence des bulles qui diminue le pouvoir collecteur. Ce n'est que quand le taux de coalescence est constant que la récupération peut atteindre son maximum avec l'augmentation du débit. Avec une alimentation en gaz plus forte, la turbulence limite la collection.

Pour la porosité 4, nous n'observons plus ce maximum aux faibles débits; nous n'avons plus qu'un méplat : ceci provient du fait que la taille des bulles est très faible et que seules celles de taille suffisante (voisines de 1 mm) interviennent (environ 900 bulles actives sur 2 400 formées). Cette taille de 1 mm apparaît donc comme la taille minimale favorable pour la flottation du produit choisi. Le même phénomène provoque l'atténuation du maximum pour la porosité 3.

Conclusions. — L'utilisation de fonds poreux, outre qu'elle diminue le taux de perte par manipulation en supprimant la percolation des grains à travers le capillaire, augmente le taux de récupération.

Elle permet surtout de rendre plus fidèle la représentation du processus de la flottation, car la corrélation entre la récupération, l'angle de contact (*fig.* 3, courbe 3) et l'excès de réactif à l'interface liquide-gaz est nettement supérieure à celle de la cellule à capillaire. Le problème de la similitude entre les quantités flottées en cellule Hallimond (2 ou 3 g) et les quantités flottées en cellules de laboratoire (500 g) est donc abordé dans des conditions très favorables. En effet, avec la cellule à tube capillaire, l'action de la variation de la tension superficielle sur les bulles de gaz était indécelable alors que le processus est bien suivi avec les fonds poreux.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) D. W. FUERSTENAU, P. H. METZGER et G. D. SEELE, *How to use this modified Hallimond tube for better flotation testing* (*Eng. Mining J.*, mars 1957, p. 93-95).

(2) V. I. KLASSEN, *Action de l'oléate de sodium sur les propriétés de flottation à la surface des bulles d'air* (*Cvetn. Met.*, n° 10, 1960, p. 4-8).

(*Laboratoire de l'École Nationale Supérieure de Géologie appliquée et de Prospection minière de la Faculté des Sciences de Nancy.*)

GÉOLOGIE. — *Présence de témoins attribuables à la série du Flysch à Helminthoïdes dans la partie externe du pays des Schistes lustrés des Alpes cottiennes.* Note (*) de MM. **Renaud Caby**, **Claude Kerckhove** et **Marcel Lemoine**, présentée par M. Léon Moret.

On sait que la série du Flysch à Helminthoïdes appartient, dans les Alpes-Maritimes comme dans l'Ubaye-Embrunais, à une vaste nappe de décollement, traînant sous elle des copeaux d'origine subbriançonnaise et briançonnaise, et reposant en contact anormal sur l'autochtone. La découverte de l'âge néocrétacé de cette série (M. Lanteaume, M. Latreille, C. Kerckhove) conduit à rechercher son bassin de sédimentation originel dans une position plus interne que les zones subbriançonnaise et briançonnaise où le Crétacé supérieur existe sous des faciès différents; la présence de klippes de Flysch à Helminthoïdes reposant en contact anormal sur la zone briançonnaise (Furfande, etc.) confirme cette manière de voir, mais on n'en avait pas jusqu'ici signalé en position plus interne ([1]).

Les études en cours de l'un de nous (C. K.) sur le Flysch à Helminthoïdes de l'Ubaye-Embrunais ont pu, à la suite de celles de M. Latreille ([2]), établir une succession stratigraphique, comparable par bien des points à celle établie par M. Lanteaume et par D. Haccard dans les Alpes-Maritimes ([3]). Rappelons que la partie inférieure de la série est un flysch noir ou brun, essentiellement constitué par des schistes pélitiques noirs, avec passées de schistes rouges et verts, et de minces lits de grès très fins riches en oxydes de manganèse, facilement reconnaissables sur le terrain. Au-dessus de ce « *complexe de base* », dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs centaines de mètres, et qui a dû jouer le rôle de niveau de décollement basal de la nappe, vient le Flysch à Helminthoïdes proprement dit, tantôt à dominante gréseuse (grès de l'Embrunais, flysch gréseux et conglomératique de Furfande, etc.), tantôt à dominante calcaire. Rappelons que le « complexe de base » a été daté, dans les Alpes-Maritimes, du Cénomanien, et que le reste de la série monte au moins jusque dans le Maestrichtien.

Nous citerons ici pour le moment trois localités, toutes situées au voisinage du bord externe de la zone des Schistes lustrés des Alpes cottiennes, où nous avons pu observer des faciès analogues.

1. *Environs du col de Fréjus et du col de la Roue* (haute Maurienne et haut val de Suse). — Dans cette région, étudiée par l'un de nous (R. C.), à l'Est des unités briançonnaises internes, et avant d'entrer dans la grande masse des Schistes lustrés à Ophiolites, on observe quelques écailles de dolomies triasiques suivies de Rhétien et Lias inférieur fossilifères et de calcschistes à faciès « Lias prépiémontais » (Grand Argentier, etc.); une partie au moins des « Schistes lustrés » sans ophiolites du Fréjus, où sont, çà et là, interstratifiées des brèches et microbrèches à éléments surtout triasiques, représente probablement

(compte tenu de décollements possibles), la suite stratigraphique de cette série triasico-liasique. Entre cet ensemble et les premières lames d'ophiolites, visibles à l'Est de la pointe et du col de Fréjus, affleure une série différente, épaisse d'une cinquantaine de mètres, pratiquement identique à certains faciès du « complexe de base » : Schistes pélitiques noirs luisants, avec d'importantes passées de schistes verdâtres tendres, associés à de petits lits ou nodules manganésifères typiques. Non loin de là, au col de la Roue même, et au pied ouest du Petit Argentier, affleurent des schistes siliceux verts et rouges; enfin, 500 m au Sud-Sud-Est du col de la Roue, la coupe du versant oriental de la crête qui domine à l'Est le Piano dei Morti montre des schistes verts clairs et lilas, intercalés entre une écaille renversée de dolomie triasique suivie de Rhétien et Lias fossilifères et des calcschistes banaux.

2. *Gondran* (Est de Briançon). — Au-dessus du Trias dolomitique, du Rhétien fossilifère et du « Lias prépiémontais », et sous les marbres et radiolarites qui forment le soubassement du massif ophiolitique du Chenaillet, on observe au Gondran (5) un épais ensemble de schistes et calcschistes, avec calcaires gréseux et microbrèches; on peut, en réalité, y distinguer une partie inférieure, faite de calcschistes avec quelques intercalations de microbrèches, et une partie supérieure, constituée par des schistes pélitiques noirs avec de petits lits calcaires ou microgréseux qui montrent des enduits dont la couleur évoque la présence d'oxyde de manganèse.

3. *Région de la Pointe de Rasis.* — Près de Château-Queyras, à l'Est de l'unité briançonnaise interne de la pointe de Rasis, l'unité « prépiémontaise » de la roche des Clots (5) montre, à côté de calcaires liasiques et de calcschistes à microbrèches, une série de type « flysch » à calcschistes, calcaires gréseux et grès plus ou moins grossiers et microbréchiques à matériel cristallophyllien dominant, peut-être comparables à certains faciès des grès de l'Embrunais. On y observe également (arête au Sud-Sud-Est de la pointe de Rasis, sous un complexe de calcaires et radiolarites) des schistes verdâtres associés à de petits lits manganésifères.

Par leurs faciès, les formations que nous venons de décrire pourraient appartenir à la série du Flysch à Helminthoïdes (*sensu latissimo*), et seraient alors d'âge néocrétacé (6); c'est en tous cas très vraisemblable, mais pour le moment, nous n'en avons pas de preuve absolue.

Dans les trois cas cités, ces témoins possibles de la série du Flysch à Helminthoïdes séparent une série « prépiémontaise » (Trias dolomitique, Infralias fossilifère, Lias prépiémontais, calcschistes à microbrèches, le tout sans ophiolites) des ophiolites et des sédiments associés à ces dernières (radiolarites, etc.).

Ils pourraient représenter des restes de la couverture néocrétacée (dont la partie supérieure, décollée, devrait se retrouver plus à l'Ouest, dans la nappe du Flysch à Helminthoïdes proprement dite) de ces séries. Mais ils peuvent aussi bien en être séparés par des contacts anormaux mal repérables sur le terrain; ce ne seraient alors que des lambeaux exotiques, fragments de la nappe du Flysch à Helminthoïdes au même titre, par exemple, que les klippes plus externes de Furfande qui reposent sur la zone briançonnaise.

Aussi, avant de tirer des conclusions paléogéographiques ou tectoniques de ces premières observations, nous nous proposons de préciser, si possible, l'attribution stratigraphique de ces formations et d'en rechercher d'autres témoins, notamment dans une position plus interne, c'est-à-dire dans le pays des Schistes lustrés proprement dits.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) Si ce n'est hors du domaine alpin proprement dit, comme dans la région de Gênes et l'Appennin ligure.

(2) M. LATREILLE, *Thèse*, Grenoble, 1957 et *Mém. Carte Géol. France*, 1962; C. KERCKHOVE, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1962 (sous presse).

(3) M. LANTEAUME et D. HACCARD, *Boll. Soc. geol. Ital.*, 80, 1961, p. 101.

(4) M. LEMOINE, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 86.

(5) M. LEMOINE, *Trav. Lab. géol. Grenoble*, 37, 1961, p. 97.

(6) A ce point de vue, ces observations pourraient être rapprochées de celles faites par A. Guillaume (Obs. à Communication de C. STURANI, *Boll. Soc. geol. Ital.*, 80, 1961, p. 235) dans les « Schistes lustrés » externes du secteur de Boves près Cuneo.

(*Laboratoire de Géologie appliquée, Faculté des Sciences, Paris, Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Grenoble* et *École Nationale supérieure des Mines, Paris.*)

GÉOCHRONOLOGIE. — *Contribution à l'étude géochronologique du massif granitique de Vire (Normandie).* Note (*) de MM. **Grégoire Kaplan** et **Friedrich Leutwein**, transmise par M. Marcel Roubault.

Une première série de mesures d'âge par la méthode potassium-argon vient d'être réalisée au Laboratoire du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy. Le choix des échantillons, les techniques d'analyses et la signification géologique des résultats sont brièvement présentés.

Les biotites analysées proviennent de cinq localités réparties dans trois régions différentes du massif granitique de Vire. Ce granite a été choisi en raison de ses caractères typiques et des observations stratigraphiques qui permettent de le placer entre le Briovérien et le Grès armoricain (Bigot, 1890) [1]. Tout récemment, cette région a été étudiée par Chauris (1956) [2] et Graindor (1957) [3]. La première communication d'une mesure d'âge absolu est due à Graindor et Wasserburg (1962) [4], qui se sont servis de la méthode Rb-Sr appliquée à un échantillon d'une pegmatite de Sartilly (Manche).

Une description minéralogique de ce granite a été faite par Michel-Lévy (1875) [5].

De grandes carrières permettent la récolte d'échantillons aussi frais que possible. Ceux qui sont étudiés ici proviennent des exploitations suivantes, énumérées d'Est en Ouest :

I. La petite Corbière à Saint-Michel de Montjoie (Entreprise Lorin);
La grande Corbière à Saint-Pois (Entreprise Lemagnen).

II. La Croisette à Coulouvray.

III. Entreprise Joly à Saint-Michel-des-Loups;
La Haute Folie, aux Perrières à Saint-Michel-des-Loups.

Après broyage et tamisage du granite, les biotites de la fraction comprise entre 0,3 et 0,6 mm ont été extraites à l'aide d'un séparateur magnétique. Elles sont fraîches pour la plupart, bien que certaines soient parfois chloritisées. De petites inclusions entourées le plus souvent d'un halo pléochroïque sont fréquentes.

Pour disposer d'un volume suffisant d'argon, il était nécessaire de traiter des concentrés de biotite de 2 à 5 g. Leur pureté n'a donc pu être vérifiée que sur des prises d'essais. Les analyses de potassium ont été réalisées par photométrie de flamme sur des solutions obtenues après attaque des micas par le procédé de Berzelius. Les quantités d'argon extraites des micas ont été mesurées au moyen d'un spectromètre de masse Thomson-Houston type argon, en employant une méthode de dilution isotopique.

Les minéraux placés dans un creuset d'acier sont introduits dans un four à résistance à l'intérieur d'une enceinte à vide au centre de la spire d'un four à induction. Le four à résistance permet un premier dégazage

à 200° pendant 2 h, destiné à éliminer l'air adsorbé. Pendant cette phase, il a été démontré que les biotites ne perdent pas leur argon (Starik, 1961) [6]. La fusion sans addition de fondant est ensuite obtenue par l'action d'un four à induction aux environs de 1 400°. Les gaz extraits sont immédiatement mélangés à une quantité connue de ^{38}A. Les gaz nobles sont ensuite isolés suivant les procédés classiques et dirigés vers le spectromètre de masse.

Un dégazage efficace et une étanchéité poussée de l'appareillage rendent négligeables les pollutions en ^{40}A dues à l'air atmosphérique.

L'âge du minéral se calculant à partir du rapport ^{40}K/^{40}A, ces deux valeurs doivent être connues avec précision. Les écarts analytiques sont estimés d'après des essais de reproductibilité tant sur les mesures isotopiques que sur les dosages de potassium. L'ensemble des résultats et des écarts analytiques est donné dans le tableau ci-dessous :

	K % [a] dans les biotites.	^{40}A en [b] 10^{15} en mol. p. g. minér.	Age moyen en 10^6 ans.	Nombre d'analyses d'argon.
I. Saint-Michel-de-Montjoie (La petite Corbière)	$6,69 \pm 0,44$	$4,73 \pm 0,40$	586 ± 22 (*)	6
Saint-Pois (La grande Corbière)	$6,38 \pm 0,38$	$4,28 \pm 1,37$		
II. Coulouvray (La Croisette)...	$6,56 \pm 0,01$	$4,52 \pm 0,03$	582 ± 1	6
III. Saint-Michel-des-Loups :				
a. La Haute Folie	$4,88 \pm 0,22$	$3,12 \pm 0,32$	582 ± 14 (*)	11
b. Carrière Joly	$5,46 \pm 0,18$	$4,23 \pm 0,38$		
	$5,06 \pm 0,29$	$3,27 \pm 0,28$		

(*) L'importance des écarts est due à des difficultés survenues lors de certaines analyses. Il a paru préférable de tenir compte de l'ensemble des nombres obtenus plutôt que d'en éliminer arbitrairement certains, quitte à devoir grouper les résultats pour leur donner une assise statistique.

[a] Analyste : M. Vernet.

[b] Mesures réalisées avec le concours de MM. Guyétand et Chouard.

A cet ensemble correspond une moyenne de 583 ± 9 millions d'années.

Pour le calcul de ces âges, la valeur choisie du pourcentage isotopique du potassium ^{40}K est de 0,0118 % (tableau des nucléides du Centre de Recherches Nucléaires de Karlsruhe, 2e édition, 1961). 1 g de potassium correspond donc à $18,151 . 10^{17}$ mol de ^{40}K.

Les autres constantes utilisées sont celles dont I. E. Starik a préconisé l'emploi en 1961. Elles interviennent dans la formule

$$t = 4\,363 \log\left(9,474 \frac{^{40}A}{^{40}K} + 1\right),$$

où t est l'âge du minéral en millions d'années, ^{40}A et ^{40}K les quantités, exprimées en unités cohérentes, de ces deux isotopes dans le minéral.

Les mesures d'âge présentées ici sont les préliminaires d'un travail plus important qui nécessitera l'emploi de méthodes complémentaires.

Il reste en effet à examiner si les nombres obtenus rendent compte d'un âge apparent des biotites dont l'histoire aurait été complexe ou si, au contraire, l'âge mesuré (580 millions d'années) est lié à celui de l'épisode le plus marquant de la genèse du granite de Vire. Cette hypothèse paraît d'autant plus vraisemblable qu'elle s'accorde avec les observations de terrain.

Ce travail fournirait ainsi une date précise pour le Cambrien inférieur (selon Kulp, 1960) (7) et permettrait en même temps de situer géochronologiquement l'orogenèse cadomienne.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) A. Bigot, *Mém. Soc. Nat. Sci. Nat. et Math. de Cherbourg*, 27, 1890.

(2) L. Chauris, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3092.

(3) M. J. Graindor, *Thèse*, 1957 (*Mém. Carte géol. Fr.*).

(4) M. J. Graindor, G. J. Wasserburg, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3875.

(5) A. Michel-Lévy, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3e part., 3, 1875, p. 199.

(6) I. E. Starik, *Géochronologie nucléaire*, Éd. de l'Académie des Sciences d'U. R. S. S., Moscou-Léningrad, 1961 (en russe).

(7) J. L. Kulp, *The Geological Time Scale*. (*Congr. Géol. Int.*, Rep. of the 21st Sess., Norden, Part. III, 1960, p. 18.

(*Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, C. N. R. S., Nancy.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur les flux d'eau en mer de Corail entre la Nouvelle-Calédonie et l'archipel des Salomon.* Note (*) de M. **Henri Rotschi**, présentée par M. André Gougenheim.

Les flux d'eau dans le Nord de la mer de Corail, entre la Nouvelle-Calédonie et les îles Salomon, sont de l'ordre de quelques dizaines de millions de mètres cubes par seconde en direction de l'Ouest. Ils dépendent de l'existence d'une divergence tropicale des courants et de sa position. On rencontre au Nord de 12°S une extension vers le Sud du contre-courant équatorial Sud. Ce courant d'Est ne se manifeste qu'en présence de la divergence; entre 10°S et 12°S, le volume d'eau déplacé est de l'ordre d'une dizaine de millions de mètres cubes par seconde.

Entre 1956 et 1960, six croisières océanographiques se sont déroulées dans la partie Nord-Est de la mer de Corail. Ces croisières dont la liste est donnée dans le tableau I ont permis d'étudier la dynamique géostrophique dans les 1000 m supérieurs ([1]). Elles fournissent également un moyen de suivre les variations des volumes transportés, du Pacifique central Sud à la mer de Corail, à travers les différents seuils ouverts entre les dorsales des Nouvelles-Hébrides, des îles Salomon et de la Nouvelle-Calédonie.

TABLEAU I.

Croisière.	Année.	Mois.	Navire.	Zone étudiée.
56-5..........	1956	Novembre	*Orsom III*	Bassin des Nouvelles-Hébrides
Astrolabe......	1958	Mai-juin	»	Bassin des Nouvelles-Hébrides et partie centre-nord de la mer de Corail
Boussole........	1958	Novembre	»	Bassin des Nouvelles-Hébrides
Dillon	1960	Mai	»	Partie centre-nord de la mer de Corail
Entrecasteaux...	1960	Août	*Tiare*	Bassin des Nouvelles-Hébrides
Épi...........	1960	Septembre	*Orsom III*	Partie centre-nord de la mer de Corail

Les six croisières précitées, à l'exclusion de la croisière *Astrolabe* de mai-juin 1958, ont montré qu'il existait une divergence tropicale des courants jouant un rôle non négligeable dans la circulation verticale ([2]). La position de cette divergence est schématisée sur la figure 1 pour quatre des principales croisières; l'épaisseur de la couche qu'elle affecte est variable, la circulation aux profondeurs supérieures à 150 m se faisant vers l'Ouest au cours de la croisière 56-5, et selon un *vortex contra solem* jusqu'à 500 m au moins pendant les autres croisières.

Les flux d'eau sont également variables, comme le montre le tableau II indiquant les volumes déplacés vers l'Ouest à différentes longitudes, entre la Nouvelle-Calédonie et les îles Salomon d'une part, les îles Chesterfield et Salomon d'autre part (radiale A à 162°30 E et radiale B à 158° 30 E, *fig.* 1).

En ce qui concerne le transport à travers la radiale à 162° 30 E, les courants géostrophiques par rapport à 1000 dbar déplacent des volumes compris entre 6 et 23 millions de mètres cubes par seconde. Le flux minimal

TABLEAU II.

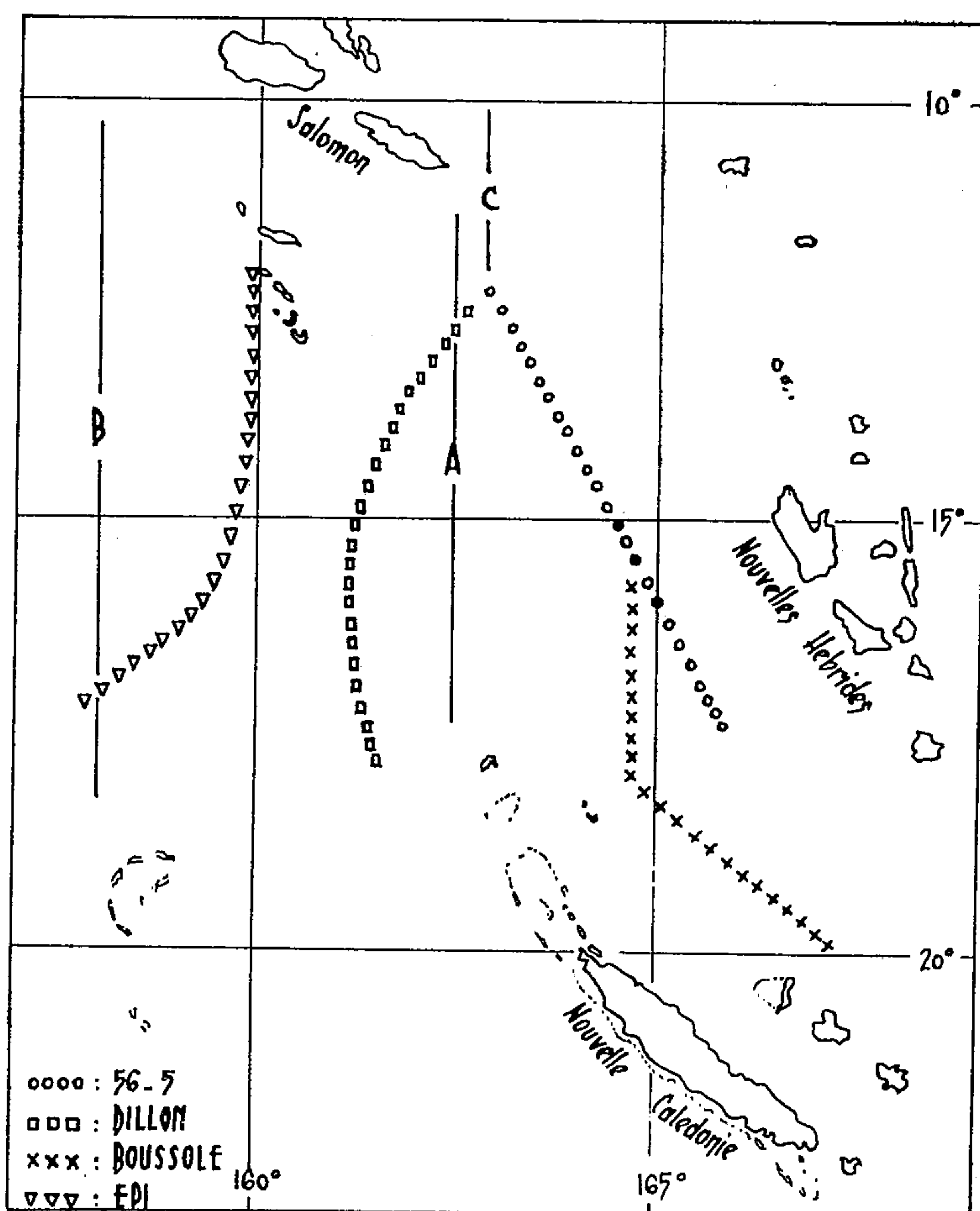
Année.	Mois.	Croisière.	Latitudes extrêmes (Sud).	Longitudes extrêmes (Est).	Longitude moyenne (Est).	Transport vers l'Ouest entre la surface et 1 000 dbar (10^6 m³/s).
		Radiale A *à* 162° 30 E.				
1956......	Novembre	56-5	11° 09 16° 26	162° 45 162° 55	162° 50	20
1958......	Mai	*Astrolabe*	11° 28 17° 33	162° 25 161° 37	162°	20
1958......	Novembre	*Boussole*	11° 05 18° 00	162° 30 163° 35	163°	6
1960......	Mai	*Dillon*	11° 13 17° 47	162° 42 162° 48	162° 35	15
1960......	Août	*Entrecasteaux*	10° 53 17° 36	162° 35 163° 35	163°	15
1960......	Septembre	*Épi*	11° 30 17° 35	162° 23 162° 07	162° 15	23
		Radiale B *à* 158° 30 E.				
1958......	Mai	*Astrolabe*	10° 15 18° 20	158° 08 160° 00	159°	37
1960......	»	*Dillon*	9° 29 18° 15	157° 48 159° 15	158° 30	20
1960......	Septembre	*Épi*	9° 48 18° 23	158° 02 159° 07	158° 30	16

fut observé au cours de la croisière *Boussole* lorsque la divergence était établie à l'Est de 162° E, et faisait ressentir ses effets jusqu'aux plus grandes profondeurs étudiées.

Pendant la croisière 56-5 par contre, et bien que la divergence ait eu une position tout aussi orientale, en n'affectant toutefois que les 150 m superficiels, le transport fut relativement élevé. Il égala celui de la croisière *Astrolabe* de mai-juin 1958, pendant laquelle les courants géostrophiques dans le Nord de la mer de Corail étaient entièrement d'Ouest.

Lors des croisières de 1960, au cours desquelles la divergence fortement établie était localisée à l'Ouest de 162° E, les flux d'eau dépassèrent de beaucoup celui de la croisière *Boussole*. Pour ce qui est de la croisière *Épi* caractérisée par la position la plus occidentale de la divergence, les volumes déplacés furent même plus élevés que pendant *Astrolabe*, mais surtout ils furent supérieurs de plus de moitié à ceux des croisières *Dillon* et *Entrecasteaux*. Il est donc évident que le déplacement à travers la radiale à 162° 30 E dépend non seulement de la manière dont les couches profondes sont affectées par la divergence tropicale, mais aussi de la position de cette dernière.

Les volumes transportés entre les îles Chesterfield et Salomon, vers 158° E (radiale B), sont quelque peu supérieurs. Ils varient de 37 millions de mètres cubes par seconde pour la croisière *Astrolabe*, à 16 millions de mètres cubes par seconde pour la croisière *Épi*. En mai-juin 1958, le flux à travers la radiale A s'accrut vers 158° E de près de 15 millions de mètres cubes par seconde pénétrant en mer de Corail par le Sud de



Position de la zone de divergence tropicale des courants en novembre (○○○ et × × ×), mai (□□□) et septembre (▽▽▽).

la Nouvelle-Calédonie et se déplaçant ensuite vers le Nord-Ouest, en direction du Nord des îles Chesterfield. On retrouve à cette longitude, en comparant les transports au cours de *Dillon* et *Épi*, l'influence de la divergence : le déplacement en mai 1960 est de 4 millions de mètres cubes par seconde supérieur à celui de septembre 1960.

Les variations entre mai et septembre 1960 du transport horizontal vers l'Ouest à travers les deux radiales à 162° 30 E et 158° E, sont donc liées au déplacement de la position de la divergence.

Enfin, trois croisières font apparaître une extension vers le Sud, jusque vers 12° S, du contre-courant équatorial Sud observé dans d'autres circonstances ([3]). Les flux d'eau entre 10° S et 12° S, au niveau de 163° E sont de l'ordre de 10 millions de mètres cubes par seconde, comme l'indique le tableau III (radiale C, *fig.* 1).

TABLEAU III.

Année.	Mois.	Croisière.	Limite Sud.	Latitudes extrêmes. (Sud).	Longitude moyenne (Est).	Transport vers l'Est entre la surface et 1 000 dbar (10^6 m³/s).
1956.......	Novembre	56-5	12°	11°44 12°07	163°15	7
1960.......	Mai	*Dillon*	12°	9°29 12°16	162°44	14
1960.......	Août	*Entrecasteaux*	11°25	10°00 11°25	162°50	15

Ce courant n'apparaît que lorsque la divergence tropicale se manifeste au Sud des îles Salomon.

(*) Séance du 4 février 1963.
(1) H. ROTSCHI, *Comptes rendus*, 253, 1960, p. 2559.
(2) H. ROTSCHI, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 965.
(3) J. L. REID, *Nature*, 184, 1959, p. 209-210.

(*O. R. S. T. O. M., Centre d'Océanographie, Institut Français d'Océanie, Nouméa, Nouvelle-Calédonie.*)

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Nouvelles expériences sur le refroidissement de corps noirs rayonnant sur l'espace. Essais d'un dispositif à cinq étages de radiateurs.* Note (*) de M. **Félix Trombe**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les expériences correspondant à ce travail ont été effectuées à Montlouis (Pyrénées-Orientales) avec la collaboration d'Albert et Madeleine Lê Phat Vinh, et la contribution du personnel du Laboratoire de l'Énergie solaire.

Nous avons indiqué, dans une Note précédente (1), les conditions dans lesquelles le corps noir, rayonnant sur l'espace par ciel clair, pouvait se refroidir considérablement et même descendre au-dessous de la température correspondant à l'énergie émise par l'atmosphère vers la Terre.

Ces résultats ont été obtenus principalement par l'effet combiné de parois réflectrices calorifugées et de films de polyéthylène séparant relativement le corps noir de l'ambiance terrestre sans l'empêcher de rayonner vers l'espace. Le polyéthylène présente en effet une grande transparence au rayonnement infrarouge, entre 8 et 13,5 μ où se trouve justement la principale « fenêtre » de l'atmosphère.

L'appareil représenté sur la figure 1 est une extrapolation perfectionnée

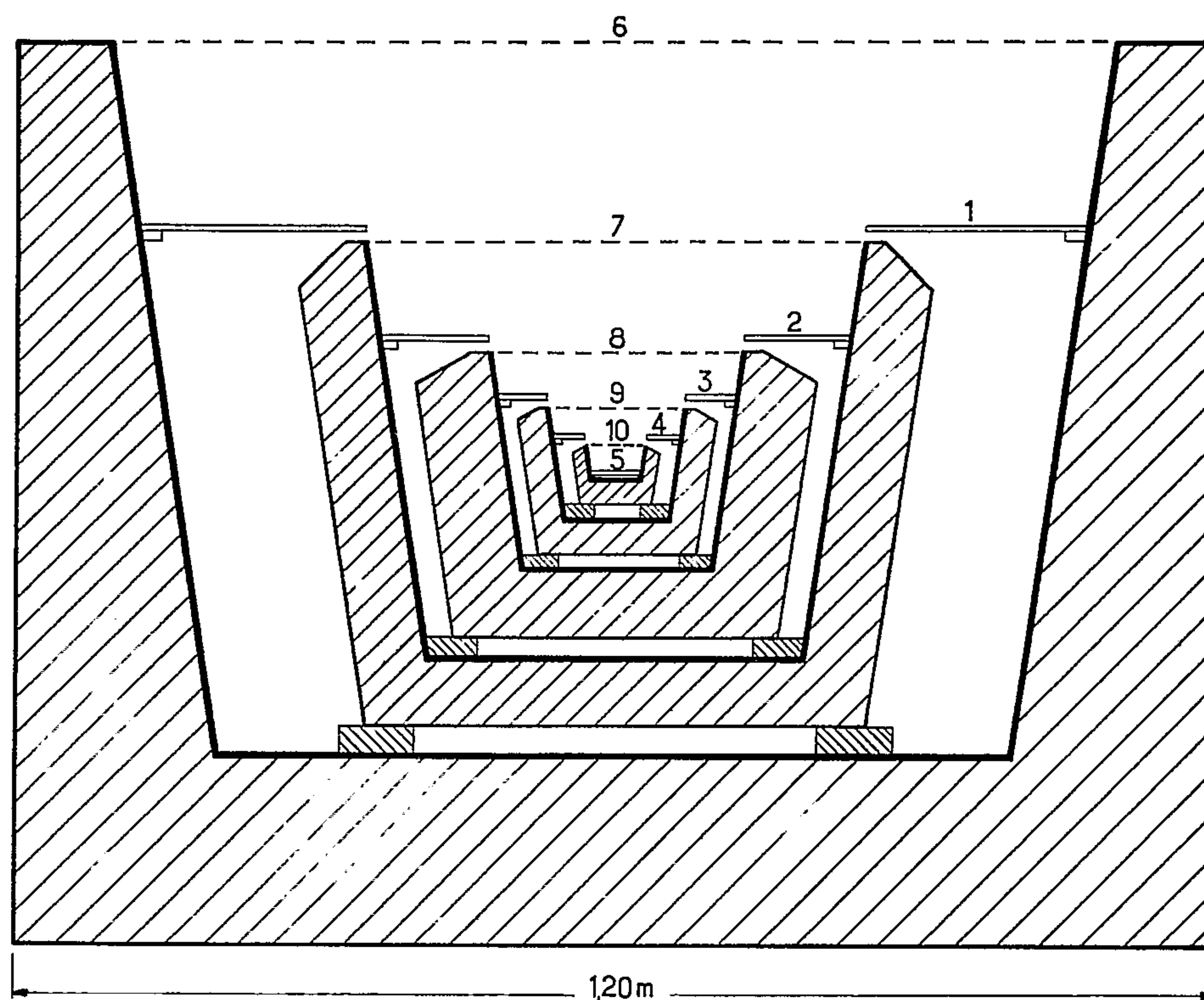


Fig. 1.

à cinq étages d'un appareil à trois étages qui avait déjà donné de remarquables résultats. Comme précédemment, les radiateurs 1, 2, 3, 4, 5 dont la température est mesurée par effet thermoélectrique et enregistrée, sont placés dans des cavités calorifugées, intérieurement réflectrices et recouvertes de films de polyéthylène de 30 μ d'épaisseur (6, 7, 8, 9, 10). Chaque cuve rayonnante est enveloppée par la suivante. On atténue ainsi

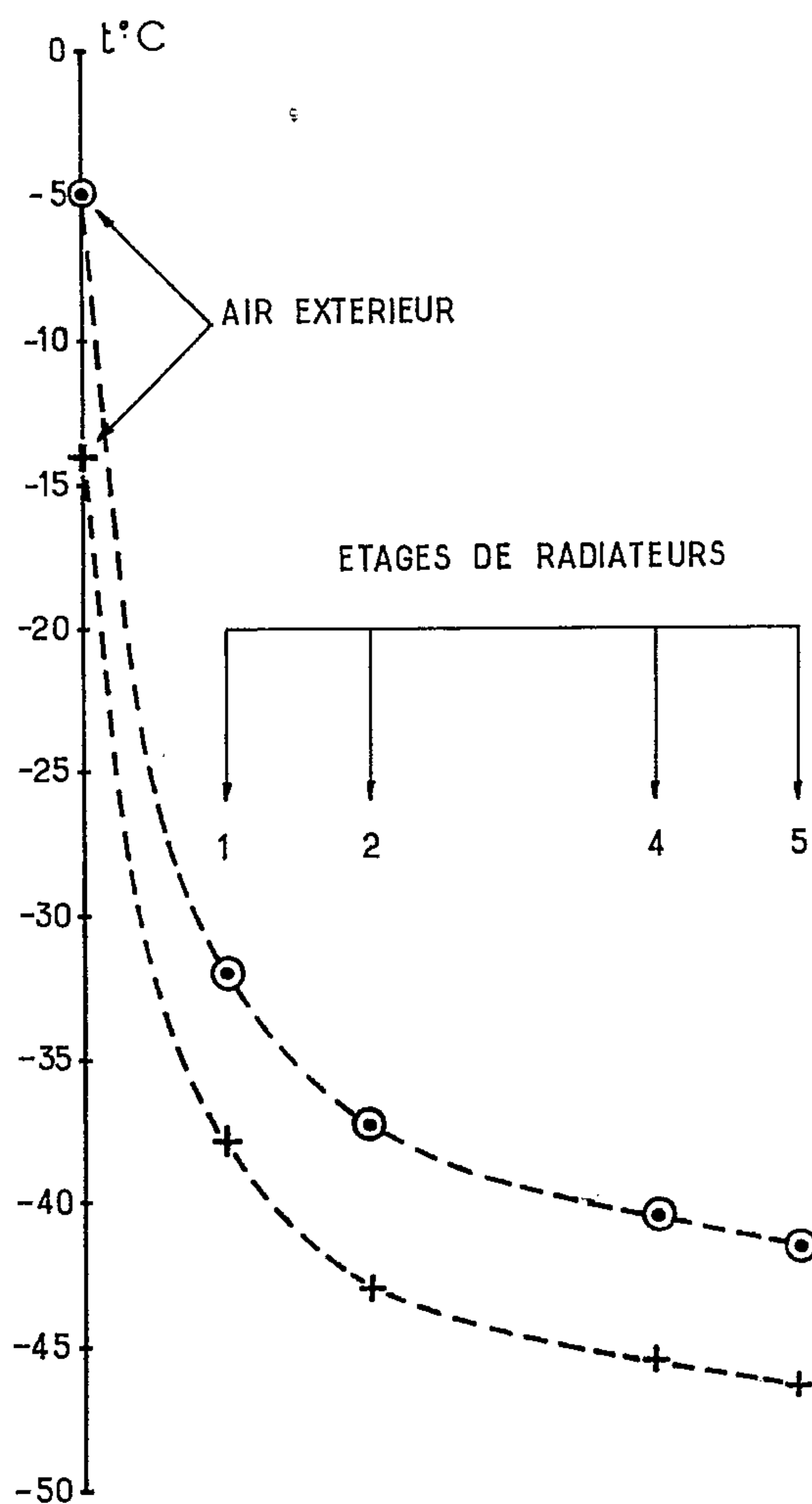


Fig. 2.

beaucoup, pour l'étage central, les pertes thermiques par conduction et convection que présente en particulier la première cuve qui enveloppe toutes les autres.

Par ailleurs, les calorifuges entre étages ont été développés et les radiateurs sont placés dans des positions telles que leurs angles solides de rayonnement total (direct ou par réflexion) restent très élevés.

Résultats obtenus. — *Le tableau ci-contre mentionne seulement les résultats lorsque la température d'équilibre est atteinte, sous réserve que la*

température extérieure ne varie que très lentement. On constate tout d'abord que les décalages de température pour l'étage 1 sont plus élevés de 3 à 5° que ceux que nous avions trouvés avec de petits appareils. Les pertes thermiques sont en effet atténuées, car si la perte de l'écran de polyéthylène est proportionnelle à la surface du radiateur, il n'en est pas de même des pertes des parois latérales.

Heure. Date.	Température ambiante t (°C).	Humidité relative (%).	Énergie rayonnée à $t°$ (W/m²).	Température calculée (°C).	Température observée (°C).			
					t_1.	t_2.	t_4.	t_5.
12 janvier 1963 :								
22 h......	— 4,5	12	115	—35,5	—28	—33	—36	—37
24 h......	— 4	12	114	—35	—29	—34	—37	—38
13 janvier 1963 :								
⊙ **4 h.......**	**— 5**	**<10**	**120**	**—38**	**—32**	**—37,3**	**—40,5**	**—41,7**
6 h.......	— 6	<10	126	—40	—32,2	—37,8	—40,7	—41,8
10 h.......	—4,5	<10	126	—39	—32,3	—37	—40	—41
....	.....	....	...	....	......	....	....	....
22 h.......	—12	22	100	—41	—33,8	—38,2	—41	—42
24 h.......	—13	30	97,5	—42	—35	—40	—42,8	—43,8
14 janvier 1963 :								
4 h.......	—14	28	95	—43	—37,8	—42	—44,8	—45,8
+ **6 h.......**	**—14**	**28**	**95**	**—43**	**—38**	**—43**	**—45,5**	**—46,5**

Dans l'appareil à cinq étages ci-dessus, pour un Δt de 25°C entre le premier étage et l'extérieur, on peut évaluer les pertes thermiques à 15 W pour le polyéthylène et à 10 à 14 W pour les parois latérales et inférieures. Au total ces pertes représentent de 30 à 40 % de l'énergie émise, dans les expériences décrites, par l'ensemble des cinq étages.

On constate aussi que les Δt entre les divers étages sont également accrus. Il semble même, en se référant à la figure 2 où sont représentées les expériences en chiffres gras dans le tableau, que l'addition de nouveaux étages conduirait à de nouvelles chutes de température.

Avec l'appareil actuel, les Δt les plus élevés ont été de 36,7°C (— 41,7 par — 5) et de 32,5°C (— 46,5 par — 14). Rappelons qu'avec l'appareil à trois étages le Δt maximal en équilibre était de 26 à 27°C pour des températures extérieures de — 2 à — 6°C.

Enfin il faut souligner que, *dans tous les cas, le Δt expérimental dépasse de 2 à 4° le Δt calculé d'après la valeur de l'énergie r rayonnée par le corps noir* (tableau); *cela confirme l'hypothèse déjà formulée de l'existence d'un effet de serre négatif dû aux écrans de polyéthylène.*

(*) Séance du 18 février 1963.

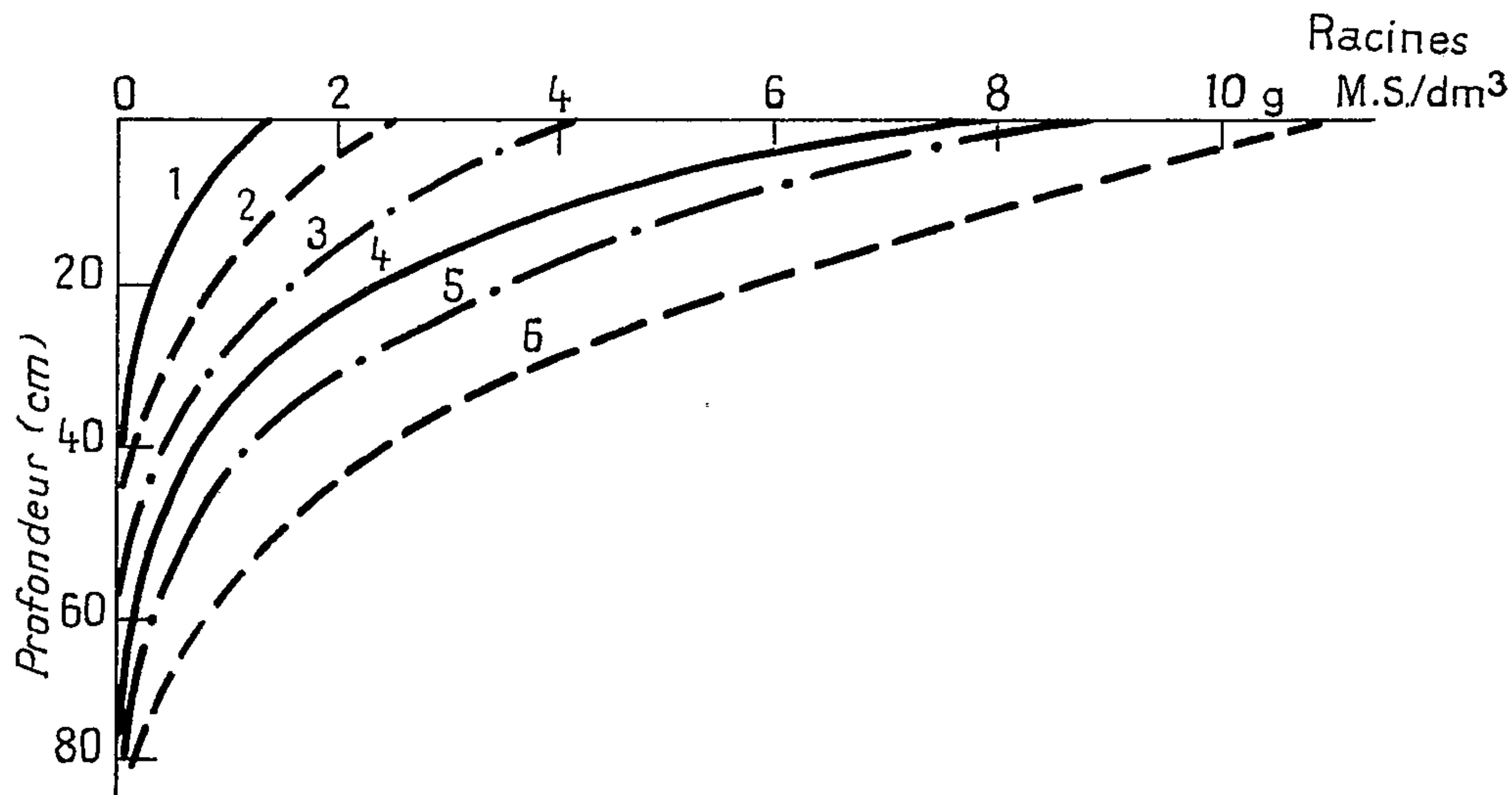
(¹) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 735.

AGRONOMIE. — *Influence des propriétés physiques des sols sur le développement des systèmes radiculaires de différentes cultures; répercussions sur le rendement.* Note (*) de MM. **Claude Maertens** et **Roger Studer**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'étude quantitative du développement des systèmes radiculaires a permis de dégager l'importance des propriétés physiques sur l'exploitation du sol par les racines et la répercussion sur les rendements.

Les défauts physiques des sols et leurs diverses conséquences : manque d'aération, ennoyage hivernal, cimentations, faible résistance à la sécheresse, etc., sont susceptibles de limiter la croissance des plantes, en particulier celle de leurs systèmes radiculaires. L'examen des profils culturaux [Hénin et coll. ([1]), ([2]), ([3])] auquel nous avons adjoint l'étude quantitative de la colonisation radiculaire des horizons de divers profils précise l'importance de ce facteur limitant le rendement.

Techniques expérimentales. — Ces études ont été effectuées, d'une part sur un champ d'essais comportant deux types de sols soumis à des pratiques culturales identiques, d'autre part, sur un terrain homogène portant, par



Densité d'occupation des racines de différentes plantes fourragères en fonction de la profondeur exploitée.

Rendements approximatifs : 1, fléole : très faible, 3 T. M. S./ha; 2, luzerne: très faible, 3 T. M. S./ha; 3, dactyle : moyen, 5 T. M. S./ha; 4, ray-grass anglais : bon, 8 T. M. S./ha; 5, fétuque des prés : très bon, 10 T. M. S./ha; 6, trèfle violet : très bon.

petites parcelles séparées, une collection de plantes de prairies. De bonnes fumures minérales avaient été apportées dans les deux essais. Dans des fosses découvrant le profil, des prélèvements de terre (0,2 dm^3) sont effectués par carottage en de nombreux points d'un même horizon, puis les racines sont extraites par tamisage sous l'eau, séchées et pesées. On procède en même temps à la détermination des principales caractéristiques physiques

du profil [porosité, nature de la structure, prélèvements d'échantillons pour préciser la texture et la stabilité structurale [1]].

RÉSULTATS. — *Comparaison de trois cultures dans deux sols différents.* (tableau ci-contre). — Les mauvaises propriétés physiques de l'ensemble du profil n° 2 limitent fortement le développement radiculaire dans le sous-sol. Le blé, plante à enracinement assez faible, y est très sensible et le rendement est dans ces conditions, en relation directe avec la densité d'occupation de la couche superficielle par les racines.

Les plantes à enracinement plus puissant (prairie temporaire, maïs) se comportent différemment : pour un enracinement total comparable, la culture implantée en conditions défavorables possède un enracinement superficiel plus important que celle où les propriétés physiques meilleures ont permis la colonisation du sous-sol (effet de compensation). Tant que les conditions d'alimentation en eau sont bonnes, le rendement est correct dans les deux cas et suit le degré d'exploitation de la couche arable par les racines, celles-ci utilisant d'autant mieux les autres facteurs favorables à la croissance, facteurs chimiques en particulier (1re coupe de la prairie temporaire). En période de sécheresse, la production en sol défavorable diminue fortement, le manque d'enracinement profond faisant apparaître l'alimentation en eau limitante (2e coupe de la prairie temporaire, maïs).

Sol n° 1 : Surface sablo-limoneuse saine, peu structurée, horizon A_2 instable reposant sur un horizon sablo-argileux à structure grossière.

Sol n° 2 : Surface sablo-argilo-limoneuse hydromorphe, horizon A_2 très compact en été, gorgé d'eau en hiver, reposant sur un banc d'accumulation argilo-sableux à structure très grossière, lui-même sur grès vers 40-60 cm.

		Propriétés physiques					
Sol Nos	Profondeur (CM).	Porosité.	Stab. S.	Struc. K.	Culture.	Racines (g/dm³).	Rendements (q/ha).
1.....	0-20	45	1,02	4,15	Blé Cappelle	1,10	grain, 39
	20-50	40	4,65	1,85		0,07	
	50-60	38	1,16	4,35		0,031	
2.....	0-22	38	2,27	3,0	Blé Cappelle	0,60	grain, 22
	22-30	35	3,40	1,55		0,10	
	30-60	38	2,15	2,80		0,007	
1.....	0-22	46	0,83	4,65	Ray-grass Trèfle	1,35	coupes :
	22-40	39	7,50	2,50		0,105	1re, 32,5
	40-70	41	2,56	2,80		0,014	2e, 16,5
2.....	0-18	44	2,02	3,55	Ray-grass Trèfle	2,20	coupes :
	18-35	31	3,90	1,40		0,046	1re, 48,0
	35-60	38	2,06	2,50		0,002	2e, 12,5
						Lignes Inter.	
1.....	0-22	42	2,1	4,35	Maïs Fourrage	1,48 0,55	73 q de M. S.
	22-50	42	5,96	1,45		0,23 0,27	
	50-75	-	3,53	1,80		0,12 0,15	
2.....	5-15	36	3,55	3,1	Maïs Fourrage	2,55 0,90	31 q de M. S.
	15-30	30	5,05	0,6		0,20 0,12	
	30-40	-	3,31	2,3		0,08 0,01	

2. *Comparaison de différentes espèces de plantes de prairies dans un même sol* (graphique ci-dessous). — Dans le type de sol étudié (sol brun lessivé nettement hydromorphe reposant sur une arène micaschisteuse), une mauvaise structure, une faible perméabilité et une aération limitée ont opéré une véritable sélection parmi les plantes de prairie. Le rendement ne dépend donc pas seulement des propriétés physiques défectueuses mais encore de la vigueur et des possibilités d'adaptation propres à chaque espèce.

CONCLUSION. — La forme, la nature et l'importance des enracinements sont donc liées aux propriétés physiques des sols; trop souvent les sous-sols argileux, lieu d'accumulation de réserves hydriques importantes, sont mal exploités, les cultures souffrent de la sécheresse et leur rendement est fortement diminué. Pour faciliter cette colonisation, on pourrait envisager l'éclatement et l'enrichissement chimique des sous-sols compacts et chimiquement pauvres. D'autres études permettraient de comprendre la valeur et le bien-fondé des assolements agricoles.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) S. HÉNIN et coll., *Le profil cultural*, 1960.

(2) R. GRAS, *Ann. Agron.*, 13, 1962, p. 2.

(3) S. HÉNIN et R. GRAS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1775.

(*I. N. R. A., Station Agronomique de Châteauroux.*)

ZOOLOGIE. — *Le développement post-embryonnaire en fonction de l'altitude chez le Diplopode* Tachypodoiulus albipes *C. L. Koch.* Note (*) de M. **François Sahli**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Rapports entre le développement post-embryonnaire et les conditions du milieu liées à l'altitude; constatations relatives à la zone de croissance, au nombre de stades, à la maturité sexuelle et à la périodomorphose.

K. W. Verhoeff, il y a fort longtemps déjà, avait tenté d'établir chez les Iulides un rapport entre la croissance et la périodomorphose, d'une part, et l'altitude, d'autre part. A la lumière d'un critère de détermination des stades inconnu de cet auteur et en associant la méthode des élevages à celle de l'analyse des récoltes, nous avons réétudié le développement post-embryonnaire et la périodomorphose chez *Tachypodoiulus albipes* C. L. Koch. A partir de nouvelles bases ainsi acquises, nous avons confronté les résultats obtenus à diverses altitudes, en Sarre, dans le Vordereifel, le Taunus, le Vorarlberg, le Morvan, en Côte-d'Or et dans les Hautes-Pyrénées.

Nous n'envisagerons dans cette Note, que les individus de Sarre (aux environs de 300 et de 550 m), ceux du Vorarlberg (1100 à 1300 m) et ceux de Bigorre (vallée de Gavarnie vers 1200 m, pelouses de Couplan, 1600 à 1700 m et flancs du pic de Campbieih, 2 000 à 2 500 m) en dégageant quelques points essentiels.

Tout d'abord, à certains stades de la période de stabilisation et à partir d'une certaine altitude, on note une augmentation du *nombre prédominant* d'apodes d'une, puis de deux unités, ce qui permet de distinguer trois étages caractérisés respectivement par les nombres x, $x+1$ et $x+2$. A titre d'exemple, le stade 8, où les nombres prédominants d'apodes relevés sont les suivants : 6 $(x+2)$ pour les individus à la plus haute altitude — 5 $(x+1)$ pour ceux de Couplan — et 4 (x) pour les autres. Le même phénomène s'observe aux stades 9 et 10. Par contre, au stade 7, ce nombre est respectivement de 7 à Campbieilh, de 6 à Couplan, tandis qu'il oscille entre 6 et 5 pour les individus d'altitude inférieure.

Cette augmentation du nombre des segments apodes se répercute successivement sur le nombre de segments pédifères qui en dérivent; l'ensemble entraîne un accroissement du nombre total de segments et un décalage des formules limites, ainsi au nombre de trois. Partant de trois individus 41/6 du stade 7, l'un de Sarre, l'autre des pelouses de Couplan et le troisième des flancs du pic de Campbieilh, on pourra observer les successions respectives : 44/4, 46/3, 47/2 — 45/5, 48/4, 50/3 — et 46/6, 50/5, 53/4. Nous retrouvons là, sous une autre forme, un point essentiel dégagé par nous, dans

une Note précédente [1], à savoir le nombre d'apodes néoformés, facteur de variabilité.

L'aptitude à former un nombre plus ou moins élevé de segments apodes diminuant au cours de la croissance, finalement, quelle que soit l'altitude, ce nombre est le même : typiquement 2 (parfois 1).

Ces constatations sur l'augmentation du nombre des apodes, ne sont valables que si l'on compare entre eux les nombres prédominants, c'est-à-dire ceux de la plus grande partie des individus. Comme il y a toujours des exemplaires qui en diffèrent, des interférences existent.

Quant à l'apparition des caractères sexuels adultes mâles, elle a lieu, chez les individus de faible altitude au stade 8 chez certains et au stade 9 chez d'autres, tandis que chez ceux de haute altitude, elle se produit, soit au stade 9, soit au stade 10, soit au stade 11. Ces nombres montrent une différence d'un stade entre les apparitions respectives des premiers ♂ adultes issus de ♂ immatures, à faible et haute altitudes. Si du point de vue de la croissance, les individus des pelouses de Couplan se comportent différemment de ceux des zones inférieures (vallée de Gavarnie, Vorarlberg, Sarre), il n'en est plus de même du point de vue de la maturité sexuelle : chez les uns et chez les autres, on observe des adultes au stade 8; il existe, en ce sens, une discordance entre les deux phénomènes.

Suivant les différentes zones, il y a une augmentation du nombre total de stades, sans qu'il soit possible de préciser avec certitude de combien d'unités. On ne peut en effet se fonder que sur les plus grands individus observés à une altitude donnée et dont le stade exact est indéterminable au-delà de 13 ou 14; seul le recours à une extrapolation à partir des formules limites permet d'obtenir une indication [2]. D'importants écarts semblent possibles entre les plus grands individus de faible et haute altitudes, et des différences existent entre deux étages successifs.

L'augmentation du nombre des segments apodes et celle du nombre des stades (donc de mues) sont deux phénomènes qui jouent d'une manière additive. En termes concrets, d'une part, au stade 13, la première (et ses répercussions) a entraîné un écart de 16 paires de pattes entre les plus grands individus mâles de faible altitude (53/2, en fin de croissance à ce stade) et ceux de haute altitude (61/2); d'autre part, chez ces derniers, la poursuite du développement à un rythme normal et pendant par exemple cinq stades, ce qui semble possible, a pour conséquence une addition de 10 paires de pattes supplémentaires, d'où une différence totale de 26.

Quant à la périodomorphose, les différences notées ci-dessus dans l'apparition de la maturité sexuelle ont évidemment une répercussion sur l'apparition des mâles intercalaires. Parallèlement à l'augmentation du nombre des stades, les mâles, du moins certains, parcourent un nombre plus élevé de « Schaltstadien », et comme nous l'avons signalé [[1], [3]], diverses successions sont possibles.

Ces observations dénotent un rapport certain entre les phénomènes de croissance (augmentation du nombre des apodes et ses conséquences, augmentation du nombre des stades) et de sexualité (maturité, périodomorphose), et les conditions du milieu liées à l'altitude.

Les points que nous venons de dégager seront développés dans un travail d'ensemble sur le développement post-embryonnaire et la périodomorphose.

(*) Séance du 18 février 1963.
(¹) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2037.
(²) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1006.
(³) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3094.

(*Laboratoire de Biologie animale et générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

CYTOLOGIE. — *Répartition et ultrastructure des fibres musculaires viscérales de l'intestin moyen de Scorpions.* Note de M[me] **Michèle Auber**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'intestin moyen des Scorpions est gainé, sur toute sa longueur, et dans ses diverticules digestifs, par des fibres musculaires striées, généralement enrobées dans une substance dense renfermant des fibrilles du type collagène. Des invaginations du sarcolemme pénètrent profondément dans ces fibres, constituant des cloisons qui découpent partiellement le matériel contractile en faisceaux. Ce matériel contractile est constitué par deux types de myofilaments comparables à ceux qui ont été décrits chez les Insectes. La structure des muscles viscéraux se retrouve dans certaines fibres musculaires squelettiques.

La musculature viscérale du tube digestif des Scorpions a été signalée dès 1906 par Guieysse ([1]), puis par Pavlovsky et Zarin ([2]), à l'occasion d'études sur la digestion. Ces auteurs ont distingué, autour de l'intestin moyen, une gaine musculaire constituée d'une couche interne de fibres circulaires et d'une couche externe de fibres longitudinales; cette gaine s'étend sur toute la longueur de l'intestin moyen, mais ferait défaut au niveau des cæcums participant à la constitution de la glande digestive. La structure fine de cette musculature ne semble pas avoir été observée, et parmi les Arthropodes, seule à notre connaissance, la musculature du tube digestif d'un Insecte Hyménoptère a fait l'objet d'une étude au microscope électronique ([3]). Le matériel contractile de ces muscles ne comporterait qu'un seul type de myofilaments non répartis en myofibrilles (*afibrillar muscle*).

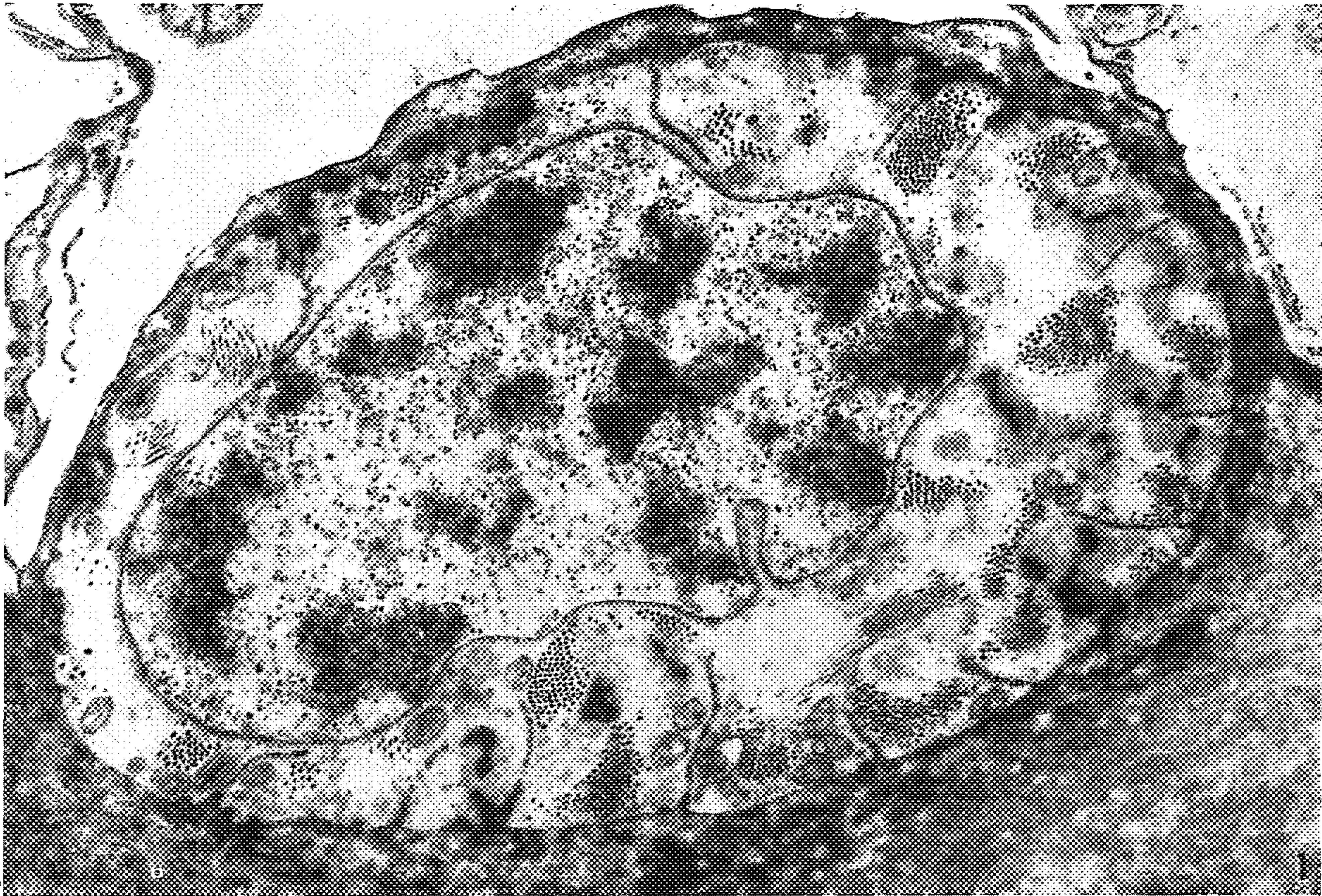
Nous avons entrepris, à l'aide du microscope ordinaire et du microscope électronique, chez deux espèces de Scorpions (*Buthus occitanus* Amx. et *Euscorpius carpathicus* L.) l'étude de la musculature de l'intestin moyen qui constitue la quasi-totalité du tube digestif. A tous les niveaux de cet intestin, y compris dans les diverticules digestifs, nous avons observé une tunique musculaire située entre l'épithélium digestif et la couche conjonctive enveloppante. Dans ces diverticules digestifs, il n'existe plus qu'une

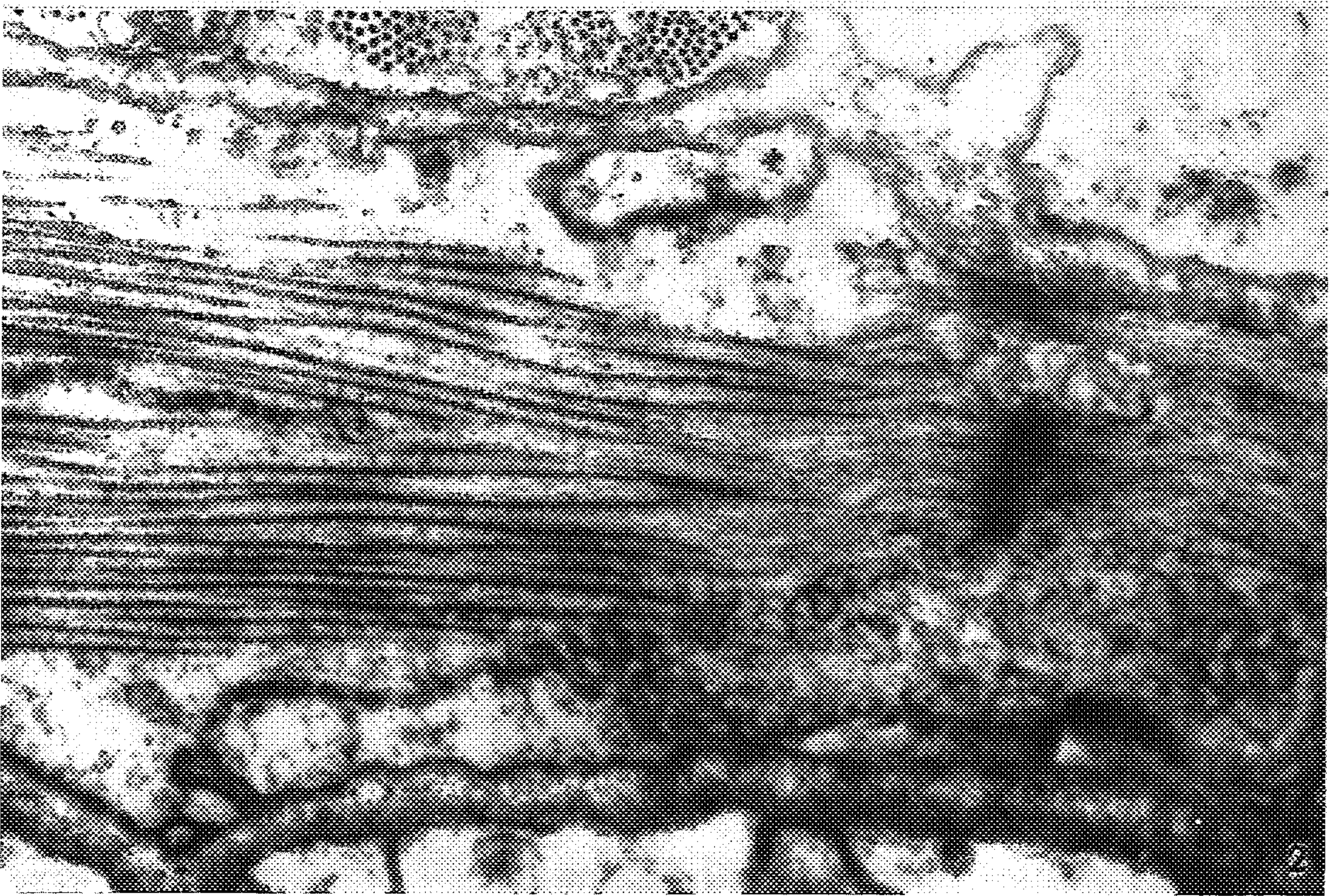
EXPLICATION DES FIGURES.

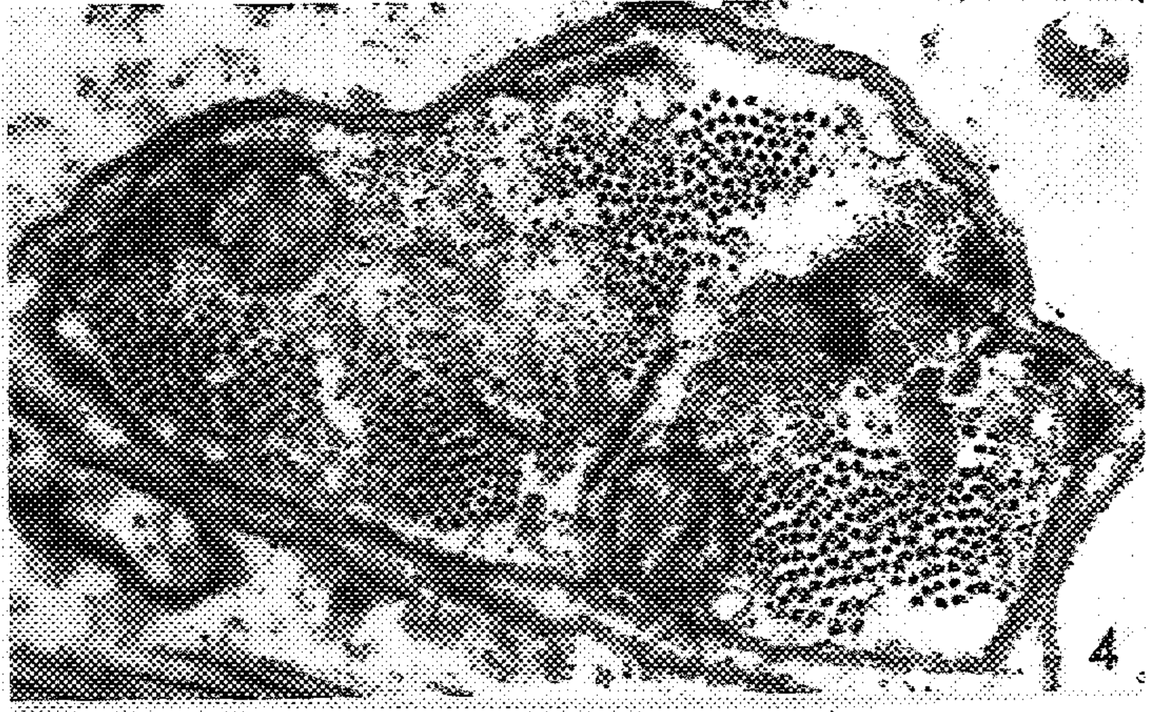
Micrographies électroniques de muscles viscéraux de l'intestin moyen de Scorpions (*Buthus occitanus* Amx. : *fig.* 1; *Euscorpius carpathicus* L. : *fig.* 2 à 6). Fixation par le mélange osmiochromique selon Grassé. Inclusion à l'araldite. Coloration sur coupes par l'acide phosphotungstique.

Fig. 1. — Coupe transversale d'une fibre musculaire de la tunique interne montrant les invaginations du sarcolemme qui délimitent des faisceaux de matériel fibrillaire (G × 19 000).

Fig. 2. — Coupe longitudinale d'une fibre musculaire de la tunique interne montrant deux stries Z dont l'une s'attache latéralement au sarcolemme. *Vers le bas*, invagination du sarcolemme se prolongeant par des tubules (G × 44 000).


1


2


3

4

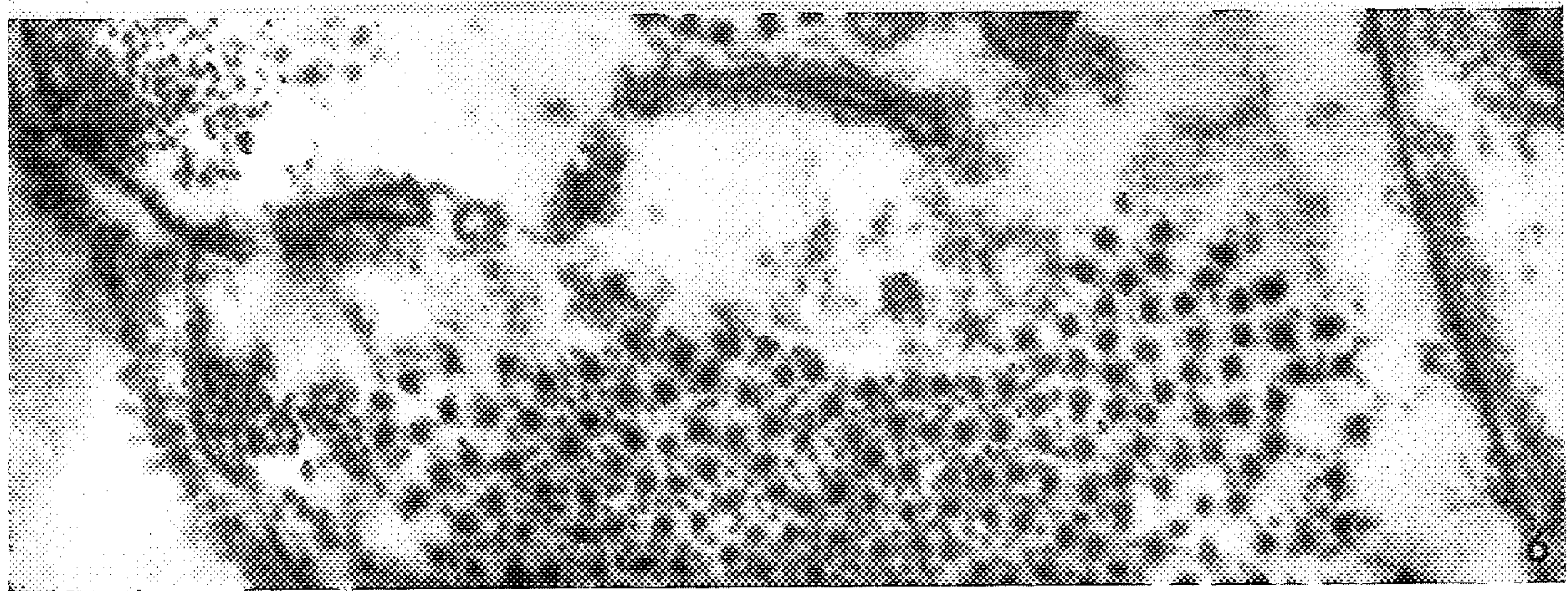
5

6

Fig. 3 à 5. — Coupes transversales de fibres musculaires longitudinales de la tunique externe à différents stades de la croissance : stade 1 ou pullus (*fig.* 3), stade 2 (*fig.* 4), stade 5 (*fig.* 5) (G × 30 000).

Fig. 6. — Coupe transversale d'une fibre musculaire du stade 2 montrant une invagination du sarcolemme (membrane plasmique accompagnée d'une basale et la disposition des myofilaments) (G × 90 900).

seule couche de fibres musculaires qui semblent circulaires. Dans tout le reste de l'intestin moyen, on trouve deux épaisseurs de fibres musculaires : une couche interne circulaire et une couche externe longitudinale. Les fibres musculaires de ces deux couches ont l'aspect de cordons qui se bifurquent et se relayent les uns les autres constituant un réseau continu. Elles sont le plus souvent entourées par une couche de substance dense, particulièrement développée dans les régions où les fibres se relayent; cette substance renferme des fibrilles présentant, comme celles du collagène, une structure périodique (période de l'ordre de 500 Å) (*fig.* 5). Toutes ces fibres musculaires sont striées et ont une structure comparable aux divers niveaux de l'intestin moyen. Pour un Scorpion adulte, une fibre musculaire de l'intestin post-abdominal a la forme d'un cylindre aplati dans le plan de la gaine musculaire, large de 2,5 à 4,5 μ chez *Euscorpius*, et de 7 à 10 μ chez *Buthus*. Les noyaux sont axiaux, le matériel contractile étant disposé à la périphérie (*fig.* 1). Ce matériel n'est pas réparti en myofibrilles; les myofilaments forment autour des noyaux un manchon presque continu. Ce manchon est partiellement découpé du côté périphérique par des invaginations du sarcolemme qui semblent s'aligner longitudinalement; chacune de ces invaginations se résout en un lacis serré de tubules très sinueux qui restent dans le même plan et constituent une sorte de cloison longitudinale à claire-voie. Les tubules formant ces cloisons semblent le plus souvent limités par une membrane plasmique doublée d'une fine basale (*fig.* 6).

Le développement des invaginations du sarcolemme a été suivi au cours de la croissance qui comporte sept stades pour les espèces considérées ici [(4), (5)]. Au stade 1, chaque fibre musculaire mesure de 1 à 2 μ de large (sauf au niveau des moyaux qui sont excentriques, où elle mesure de 4 à 5 μ) et ne possède qu'un seul paquet de myofilaments au nombre de 100 à 200; aucune invagination et aucun septe de tubule n'est observable (*fig.* 3). Au stade 2 et au stade 3, le diamètre des fibres musculaires est de 2,5 à 5 μ, le nombre des myofilaments s'est accru et quelques cloisons, partant de la surface de la fibre, incisent leur faisceau (*fig.* 4 et 6). Le diamètre des fibres musculaires, le nombre des myofilaments et des invaginations s'accroissent ainsi progressivement jusqu'au stade adulte; on démontre alors de 20 à 25 septes qui incisent partiellement la gaine des myofilaments amorçant un découpage en myofibrilles (*fig.* 1 et 5). Comme dans les myofibrilles d'Insecte (6), le matériel contractile est constitué par deux types de myofilaments : des filaments primaires tubulaires d'environ 150 Å de diamètre et des filaments secondaires plus fins parfois

reliés à ces derniers par des ponts transversaux. Chez les Scorpions, les filaments secondaires sont plus nombreux que chez les Insectes. Tous les 4 à 5 μ, des groupes de myofilaments sont réunis par une strie Z (*fig.* 2), mais le découpage en sarcomères paraît beaucoup moins régulier que dans les muscles squelettiques. Les stries Z sont situées au milieu de bandes I qui ne renferment que des myofilaments secondaires, les myofilaments primaires étant localisés dans la bande A.

Dans certaines régions, de petits amas de substance dense bordent le sarcolemme du côté interne et semblent correspondre, soit à l'attache latérale d'une strie Z, soit à l'ancrage terminal de petits faisceaux de myofilaments sur le bord de la fibre. Dans ce dernier cas, la membrane basale paraît épaissie en face des zones d'attache.

Par l'absence de myofibrilles nettement différenciées, les muscles viscéraux des Scorpions se distinguent des muscles squelettiques des appendices qui possèdent des myofibrilles rubannées, entièrement séparées les unes des autres par du reticulum sarcoplasmique. Cependant, dans d'autres muscles squelettiques (muscles dorsaux-ventraux et longitudinaux-ventraux) il existe, au centre des fibres à myofibrilles rubanées alors que les fibres périphériques ont leur matériel contractile incomplètement divisé et que les plus externes ont une structure comparable à celle des fibres musculaires de l'intestin.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) A. Guieysse, *Arch. Anat. Micr.*, 10, 1908, p. 123-139.
(2) E. N. Pavlovsky et E. J. Zarin, *Quart. J. Micr. Sc.*, 70, 1926, p. 221-261.
(3) G. A. Edwards, H. Ruska, P. Souza Santos et A. Vallejo-Freire, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, Suppl. 1956, p. 143-156.
(4) H. Angerman, *Z. Tierpsychologie*, 14, (3), 1956, p. 276-302.
(5) M. Auber, *Ann. Sc. Nat.*, 1963.
(6) H. E. Huxley et J. Hanson, *Electron microscopy, Proc. Stockholm conf.*, septembre 1956 (Upsala), 1957, p. 202.

(*Laboratoire d'Anatomie et d'Histologie comparées,*
Faculté des Sciences, Paris
et *Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie,*
C. N. R. S., Paris.)

CYTOLOGIE. — *Formations ciliaires observées au microscope électronique dans des cellules sécrétoires néoformées de l'adénohypophyse et du pancréas endocrine.* Note (*) de MM. **Claude Théret** et **Edmond Tamboise**, présentée par M. Léon Binet.

Des auteurs, déjà nombreux, ont décrit récemment, en Microscopie électronique, des formations ciliaires apparues après diverses expérimentations sur des tissus endocrines. L'infrastructure de ces formations est remarquablement homogène et correspond sensiblement à la description princeps de Fawcett ([3]) sans atteindre toutefois, chez les Mammifères, l'aspect complexe vu chez les Invertébrés (André) ([1]).

L'existence de telles formations dans des cellules épithéliales hautement spécialisées dans le sens d'une fonction endocrine pose, chez l'adulte, le problème de leur signification fonctionnelle. Un fait essentiel nous a frappés en examinant les travaux des différents auteurs comme en observant nos propres animaux à hauteur de l'adénohypophyse du Rat ou du pancréas endocrine du Cobaye ou de la Souris : il s'agit toujours d'un parenchyme endocrine dont l'homéostasie est perturbée par un déséquilibre hormonal expérimental. Une partie de la glande est alors en régénération et ce sont les cellules jeunes de remplacement qui portent les formations ciliaires sans cesser pour autant de mettre en place les différenciations morphologiques supports de leur fonction endocrine.

Ainsi Barnes ([2]), chez la Souris, après castration ou en lactation, observe des cellules ciliées dans l'adénohypophyse. Munger ([7]), chez l'embryon de souris à terme et chez le nouveau-né, a bien montré l'existence de formations ciliaires dans les cellules B néoformées au moment où elles perdent leur aspect de cellules troubles de Laguesse. Les cellules insulinophores adultes et les autres types cellulaires semblent ici en être dépourvus. Esterhuizen et Lever ([4]), chez le Cobaye, après intoxication au chlorure de cobalt, observent des cellules B néoformées avec formations ciliaires mais envisagent aussi — avec la présence de cellules segmentaires agranulaires également ciliées — des cellules A régénérant après cette intoxication spécifique et portant ces mêmes différenciations.

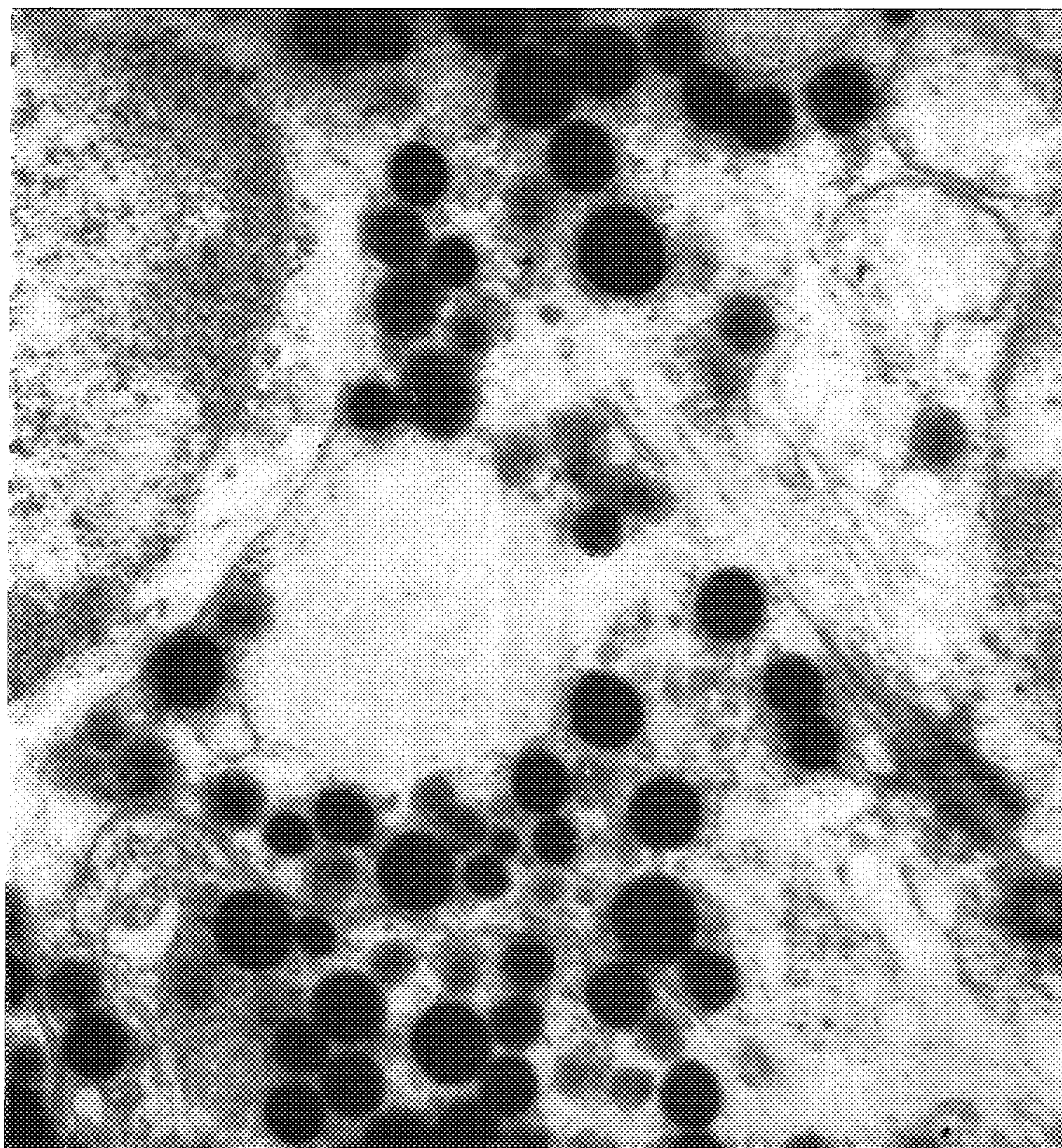
Nous avons observé, chez le Cobaye après agressions endocrines diverses (castration, diabète stéroïde, intoxications phénothiazinique prolongée, etc.) ou après « stress » chimiques non spécifiques que de telles formations étaient décelables dans les cellules insulaires de régénération qu'elles soient déjà ou non orientées vers les types fonctionnels A ou B (Théret) ([12]). Ces éléments sont plus rares chez le Souriceau nouveau-né mais apparaissent après quelques jours lorsqu'un stress chimique est capable de provoquer une réponse hypophyso-surrénalienne avec fuite insulinique aiguë et réparation insulaire rapide. Les images les plus expressives que nous avons pu

obtenir l'ont été chez le Rat adulte dont l'adénohypophyse, en grande partie inhibée par la chlorpromazine, laisse s'exalter puis s'épuiser seule la lignée cellulaire α. On voit alors des cellules folliculaires indifférenciées acquérir rapidement le type α avec les granulations caractéristiques. Parmi celles-ci et près d'une zone golgienne hypertrophiée, on peut voir un cil avec son corpuscule basal, son centriole, ses filaments périphériques et son double filament axial. Ce type correspond bien à l'organisation basale à deux centrioles déjà décrite dans l'adénohypophyse de la Souris par Barnes, le pancréas embryonnaire de Souris par Munger, la médullo-surrénale du Hamster par de Robertis et Sabatini ([9]) et dans l'ovaire tumoral de Souris par Bernhard et de Harven ([3]). Ces mêmes formations se voient d'ailleurs également dans certaines tumeurs malignes — endocrines ou non — dont les proliférations cellulaires anarchiques répètent et caricaturent un processus embryonnaire. C'est le cas pour les tumeurs mammaires vues par Barnes [*in* ([2])] ou pour les tumeurs rénales expérimentales de Mannweiler et Bernhard ([6]).

D'un point de vue complémentaire, nous pensons que cette réparation endocrine — dans nos expériences — est en corrélation, d'une manière encore difficile à préciser, avec l'innervation végétative terminale des deux glandes étudiées (Théret) [([11]), ([12])]. La présence de filets amyéliniques et de boutons terminaux est fréquemment observée au contact des cellules folliculaires hypophysaires indifférenciées en voie d'orientation α-somatotrope. De même la réparation insulaire montre des filets amyéliniques au contact étroit de cellules A néoformées. Les cellules des ganglions sympathiques sont d'ailleurs assez fréquemment ciliées comme l'a montré Taxi ([10]) chez l'Axolotl, le Lézard et la Grenouille. Palay ([8]), faisant les mêmes constatations dans les neurones sécrétoires diencéphaliques du carassin doré, pense qu'il s'agit de neurones peu différenciés et conservant des caractères épithéliaux.

La signification réelle de ces formations ciliaires reste, dans les cas évoqués, encore fort obscure. Munger pensait qu'on pouvait leur attribuer, dans les îlots de Langerhans, un rôle mécanique de brassage dans les espaces intercellulaires ou un rôle de chémorécepteurs sensibles aux variations du taux de glucose, ceci par analogie avec la ciliation des cellules sensorielles rétiniennes, cochléaires ou olfactives. Mais, dans cette hypothèse, on se demande pourquoi seules les cellules jeunes auraient besoin d'un tel appareil alors que le tissu adulte en est dépourvu bien qu'assurant parfaitement la régulation endocrine dont il est chargé. Munger envisageait aussi, pour les jeunes cellules B, la possibilité d'une simple « réminiscence embryonnaire ». Il nous paraît bien qu'il faille s'orienter vers ce type d'interprétation tout en lui donnant une portée beaucoup plus générale. En effet, on peut constater que le phénomène ne concerne pas un type précis de cellule endocrine mais plutôt les éléments jeunes en voie de maturation chez l'embryon ou en voie de régénération chez l'adulte expé-

MM. Claude Théret et Edmond Tamboise.



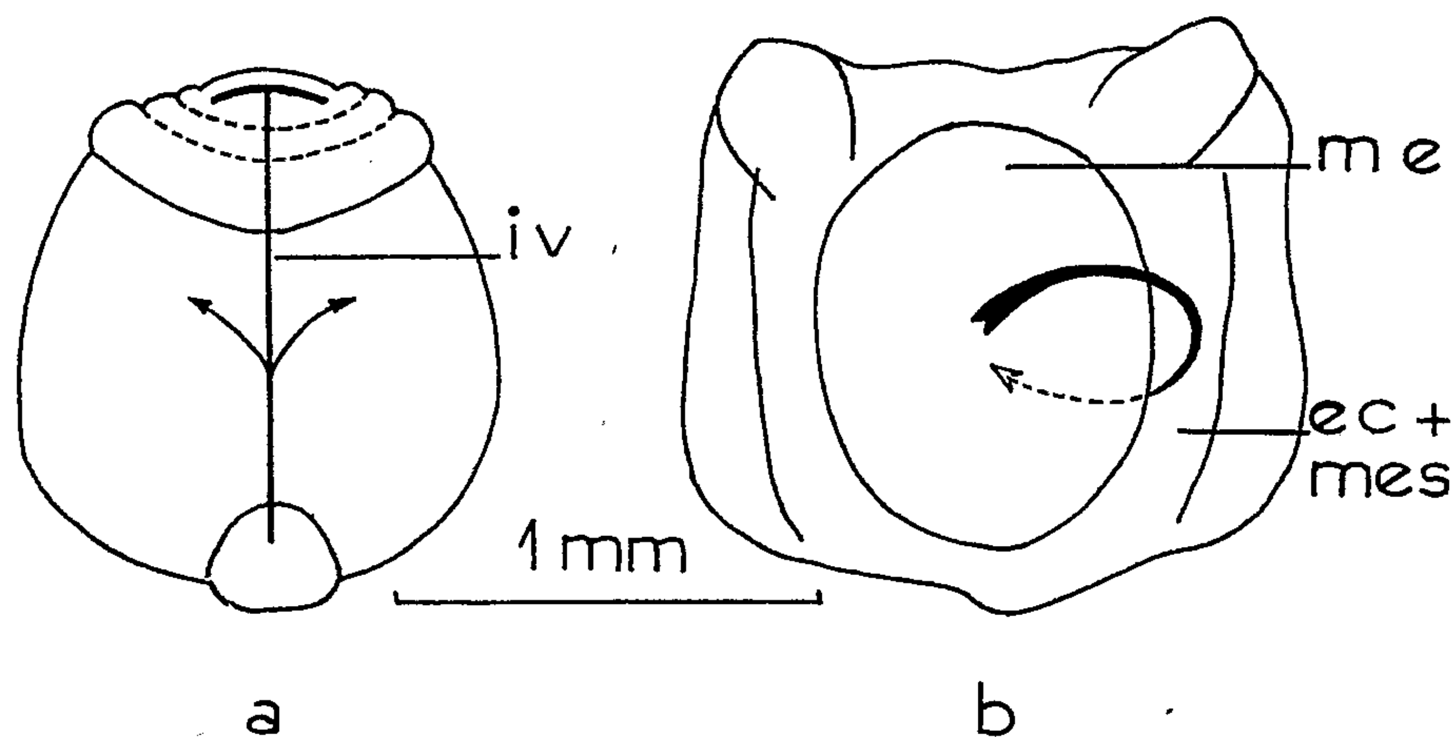
rimentalement lésé. Les témoins de la jeunesse cellulaire du tissu normal en formation ou en réparation accélérée sont également présents lorsque cette accélération porte sur des éléments anarchiques à maturation aberrante et incomplète dans le cas des tumeurs citées. Nous sommes en présence d'un phénomène très général concernant les cellules épithéliales sécrétoires ou neurosécrétoires en génération ou en régénération. Il s'agit d'un processus qui n'est que le témoin de la régénération épithéliale répétant les mécanismes de l'embryogenèse. La maturation accélérée de ces cellules suffit à expliquer que des formations vestigiales n'aient pas encore disparu alors que la différenciation granulaire endocrine spécifique est déjà mise en place. Il semble que la différenciation granulaire utile et de ses appareils élaborateurs étant — par nécessité fonctionnelle — plus rapide, entraîne après elle une différenciation très poussée de l'appareil cinétique sans que cette dernière ait pour autant une signification précise pouvant faciliter la réparation tissulaire ou la mise en marche de la fonction cellulaire endocrine. A l'inverse, il n'est pas nécessaire d'invoquer un fonctionnement hautement adapté de chémorécepteurs ou de cils moteurs que rien ne vient confirmer dans le fonctionnement régulier et plus lent des parenchymes endocrines adultes dans lesquels ces formations ciliaires sont normalement absentes.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) J. André, *J. ultrastr. Res.*, 5, 1961, p. 86-108.
(2) B. G. Barnes, *J. ultrastr. Res.*, 5, 1961, p. 453-467.
(3) W. Bernhard et E. de Harven, *Proc. Intern. Conference of Electron Microscopy*, 4e Conférence, Berlin, 1958, p. 218.
(4) A. C. Esterhuizen et J. D. Lever, *J. Endocrinology*, 23, 1961, p. 243-252.
(5) D. W. Fawcett et K. R. Porter, *J. Morphol.*, 94, 1954, p. 221-282.
(6) K. Mannweiler et W. Bernhard, *J. ultrastr. Res.*, 1, 1957, p. 158-169.
(7) B. L. Munger, *Amer. J. Anat.*, 103, 1959, p. 275-297.
(8) S. L. Palay, *Anat. Rec.*, 139, 1961, p. 262.
(9) E. de Robertis et D. Sabatini, in *General Cytology*, Saunders, 1960, p. 489.
(10) J. Taxi, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1860-1863.
(11) C. Théret, *Formations synaptiques et boutons terminaux de l'adénohypophyse en rapport avec des cellules α périvasculaires* (*Réunion Anat.*, Toulouse, 15 avril 1962).
(12) C. Théret, *Ann. Endocrinol.*, 24, 1963 (sous presse).
(13) C. Théret, *Ann. Endocrinol.*, 24, 1963 (sous presse).

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les gonocytes primordiaux peuvent subir une migration intraendodermique en direction opposée à la direction normale; démonstration expérimentale chez le Discoglosse*, Discoglossus pictus *Otth* (*Amphibien Anoure*). Note (*) de M. **Jean-Daniel Gipouloux**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

De précédentes recherches [1] nous ont amené à supposer que les tissus mésodermiques dorsaux exercent une influence attractive sur les gonocytes primordiaux au cours de leur migration intra-endodermique. En effet, la greffe d'un massif endodermique surnuméraire à un jeune embryon provoque l'augmentation du nombre des cellules germinales dans les crêtes génitales du porte-greffe. Cette augmentation est attribuée à l'émigration dans celles-ci de gonocytes primordiaux originaires de l'endoderme greffé. Le sens de la migration des gonocytes ne dépendrait donc pas de l'environnement endodermique, mais serait déterminé par la situation des organes dorsaux du porte-greffe.



Schémas indiquant les deux temps de l'opération (vue ventrale).
ec. + mes., ectoblaste et mésoblaste;
i. v., incision médio-ventrale;
m. e., massif endodermique.

Afin de confirmer ces premiers résultats, nous avons effectué une expérience plus directe, plus délicate, mais qui conduit à des conclusions plus clairement démonstratives. Nous faisons subir au massif endodermique d'un jeune embryon une rotation de 180° autour de son axe antéro-postérieur. De ce fait, la région ventrale de l'endoderme se trouve au contact direct du cordo-mésoderme dorsal, et sa région dorsale est, après l'opération, située ventralement. Si des facteurs d'origine strictement endodermique sont responsables de la migration des gonocytes, ceux-ci doivent se déplacer en direction ventrale (suivant ainsi leur sens primitif

de migration). Au contraire, si les cellules germinales émigrent en direction dorsale (c'est-à-dire en sens inverse du déplacement qu'elles auraient effectué si le massif endodermique n'avait pas été déplacé), c'est que des facteurs extra-endodermiques d'origine dorsale exercent sur elles une influence attractive élective.

Technique opératoire. — Nous utilisons des embryons de *Discoglossus pictus* Otth, au stade 12 de Gallien et Houillon ([2]). Après incision médiane de l'ectomésoderme ventral de la jeune neurula (*a*), le massif endodermique est isolé. Très généralement, la mince lame endodermique formant le toit de l'archentéron, fortement adhérente au cordo-mésoblaste, reste accolée à celui-ci. Elle est alors enlevée à l'aide de pinces fines par petits lambeaux. Il faut s'assurer de n'avoir laissé en place aucune cellule endodermique sus-archentérique. Le massif endodermique précédemment isolé est ensuite réimplanté après avoir subi une rotation de 180° autour de son axe antéro-postérieur, par rapport à sa situation originelle (*b*). La cicatrisation est difficile et presque toujours imparfaite, le mésoderme et l'ectoderme ne pouvant recouvrir la région endodermique mise à nu. En même temps, de très nombreuses cellules se détachent du massif endodermique et se dispersent dans le milieu d'élevage.

Résultats. — Le développement des animaux opérés est anormal : l'endoderme, laissé à nu, fait hernie ventralement au cours de la formation du cœlome et ne subsiste, 4 jours après l'opération, que comme une mince lame épithéliale ventrale, en continuité avec les tissus ecto-mésodermiques des flancs. En aucun cas, on n'observe la différenciation du tube digestif. Le mésentère est démesurément allongé dorso-ventralement. Les crêtes génitales, normalement situées de part et d'autre de celui-ci, ont une taille identique à celle des crêtes génitales des témoins. Elles contiennent un petit nombre de gonocytes primordiaux, de structure et de situation typiques. Leur nombre varie entre 0 et 8, la moyenne s'établissant autour de six gonocytes par animal, soit le quart seulement du nombre normal (24 gonocytes environ chez les témoins).

Conclusion. — Des gonocytes primordiaux sont présents, en situation typique, dans les crêtes génitales, après retournement dorso-ventral du massif endodermique. Bien que leur nombre soit réduit par rapport au nombre normal, ce résultat indique clairement : que la polarité de migration des cellules germinales n'est pas fixée d'une façon rigide à l'intérieur du massif endodermique; qu'un retournement de 180° du massif endodermique entraîne une inversion complète de la polarité de migration; que des facteurs attractifs extra-endodermiques dorsaux sont responsables de cette inversion du sens de la migration des cellules germinales.

La réduction du nombre des gonocytes retrouvés dans les crêtes peut être expliquée par : d'importantes pertes de matériel endodermique consécutives à l'opération, ce matériel contenant des cellules germinales; la

situation plus ventrale de l'endoderme et l'allongement du mésentère au moment de la migration des gonocytes primordiaux, imposant à ceux-ci une migration de grande amplitude, que tous ne peuvent accomplir.

(*) Séance du 18 février 1963.
(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2179.
(2) *Bull. Biol. Fr.-Belg.*, 85, (4), 1951, p. 373-375.

(*Laboratoire de Biologie animale,*
Faculté des Sciences, Bordeaux.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude comparée de la sécrétion d'hormone somatotrope par l'hypophyse humaine* in vitro, *et de son activité lactogénique.* Note (*) de MM. **Jean-Lambert Pasteels**, **Henri Brauman** et Mme **Jacqueline Brauman**, présentée par M. Robert Courrier.

L'activité lactogénique (test du jabot de Pigeon) et la sécrétion d'hormone somatotrope (dosage immunologique) ont été étudiées simultanément, sur les mêmes hypophyses de fœtus humain en culture de tissus. Tandis que la libération de somatotrophine décroît rapidement, l'activité lactogénique augmente en fonction de la durée de la culture. Chez l'Homme la prolactine est donc bien distincte de l'hormone somatotrope.

Chez l'Homme comme chez le Rat, l'hypophyse, cultivée *in vitro*, stimule le jabot de Pigeon (1). Cet effet n'est pas nécessairement dû à la présence de prolactine. En effet, la somatotrophine humaine est également lactogénique. Plusieurs auteurs ont exprimé l'hypothèse que, chez l'Homme, l'hormone somatotrope et la prolactine pourraient être une seule et même hormone [(2), (3), (4), (5)]. Il était donc intéressant d'étudier l'apparition des deux activités : lactogénique et somatotrope, dans le milieu liquide en contact avec nos cultures d'hypophyses humaines.

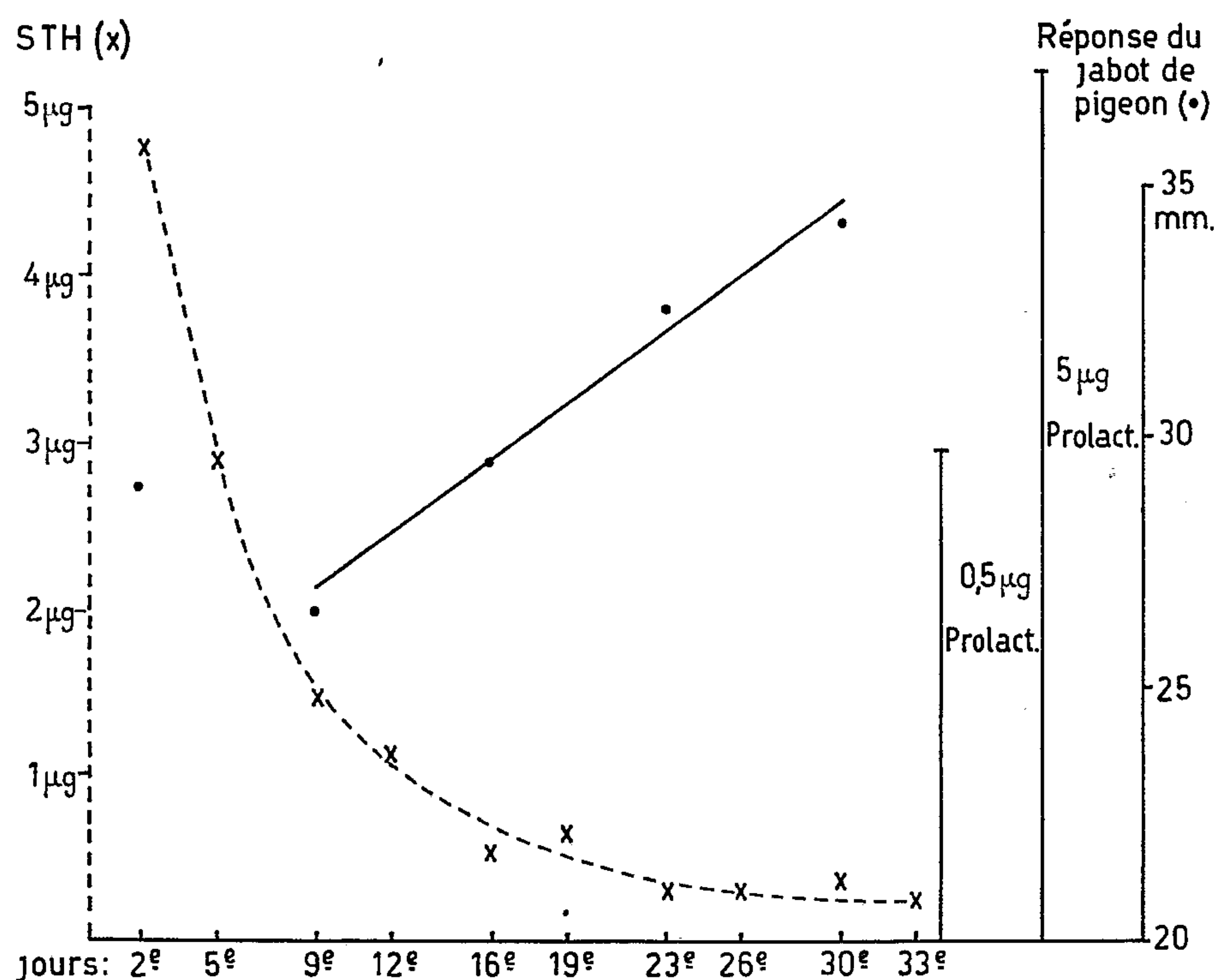
Les 84 cultures que nous avons réalisées dans ce but proviennent de deux hypophyses de fœtus de sexe féminin, âgés de 5 mois et de 5 mois et demi. Les techniques de culture et de détermination de l'activité lactogénique ont déjà été décrites (6). La somatotrophine a été dosée par une méthode immunologique : la consommation du complément au cours de la réaction antigène-anticorps (7). L'antigène de référence est la somatotrophine humaine (préparation n° 11 de Raben). Le complément non consommé est apprécié quantitativement par la lyse des hématies sensibilisées et marquées au ^{51}Cr. La sensibilité de la méthode est de 20 mμg. Les liquides étudiés n'ont montré aucune absorption non spécifique du complément.

Sécrétion moyenne de cinq cultures (environ 1 mg *d'hypophyse) en* 24 h.

	Hypophyse I.		Hypophyse II.	
Jours de culture.	Jabot (mm).	S. T. H. (μg).	Jabot (mm).	S. T. H. (μg).
2.......	34,75 ± 0,85	5,98 ± 0,13	29,00 ± 1,23	4,73 ± 0,09
5.......	-	-	-	2,88 ± 0,02
9.......	30,50 ± 1,19	0,93 ± 0,04	26,50 ± 0,87	1,48 ± 0,07
12.......	-	-	-	1,10 ± 0,05
16.......	39,50 ± 1,44	0,33 ± 0,02	29,50 ± 1,56	0,53 ± 0,01
19.......	-	-	-	0,65 ± 0,03
23.......	-	-	32,50 ± 1,04	0,30 ± 0,05
26.......	-	-	-	0,30 ± 0,01
30.......	-	-	34,25 ± 0,75	0,36 ± 0,02
33.......	-	-	-	0,26 ± 0,01

Les moyennes des résultats enregistrés sont résumées dans le tableau ci-joint. Il s'agit de moyennes de quatre mesures pour la stimulation du jabot et d'au moins deux dosages pour l'hormone somatotrope. L'activité lactogénique avant la mise en culture n'a été mesurée que pour l'hypophyse n° 2. Elle était de 29,25 ± 1,6 mm par milligramme de tissu hypophysaire.

Sur la même population de pigeons, 0,5 μg de prolactine ovine (N.I.H.) provoque une stimulation du jabot de 29,75 ± 0,63 mm de diamètre et 5 μg, une stimulation de 37,25 ± 1,38 mm. La libération de somato-



trophine décroît rapidement : il est probable qu'il s'agisse tout simplement de la libération de l'hormone déjà présente dans l'hypophyse lors de le mise en culture. Par contre, l'activité lactogénique augmente. Pour l'hypophyse n° 2, à partir de la deuxième semaine, la régression linéaire est significative à $P < 1$ °/₀₀ ($F = 24{,}69^{**}$ pour 1/24 D. L.). Il y a donc une véritable élaboration d'hormone lactogénique *in vitro*. La stimulation anormalement élevée du jabot à la première semaine est vraisemblablement due à l'activité lactogénique de la somatotrophine, présente à ce stade en quantités importantes.

Nous observons par conséquent une dissociation profonde entre l'évolution de l'activité lactogénique et celle de la sécrétion de somatotrophine.

Dans l'espèce humaine la somatotrophine et la prolactine se comportent donc comme deux hormones distinctes. Seule la sécrétion de la prolactine se maintient dans l'hypophyse en culture.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) J. L. Pasteels, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4083.

(2) A. Chadwick, S. J. Folley et C. A. Gemzell, *Lancet*, 29 juillet 1961, p. 241.

(3) K. A. Ferguson et A. L. Wallace, *Nature*, 190, 1961, p. 632.

(4) M. Irie et R. J. Barret, *Endocrinology*, 71, 1962, p. 277.

(5) T. Hayashida et B. W. Grunbaum, *Endocrinology*, 71, 1962, p. 734.

(6) J. L. Pasteels, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2140.

(7) H. Brauman et J. Brauman (sous presse).

(Laboratoires d'Histologie et d'Hygiène, Université de Bruxelles, Laboratoire de Médecine expérimentale, Fondation Médicale Reine Élisabeth, 97, *rue aux Laines, Bruxelles,* 1, *avenue J.-Crocq Bruxelles.)*

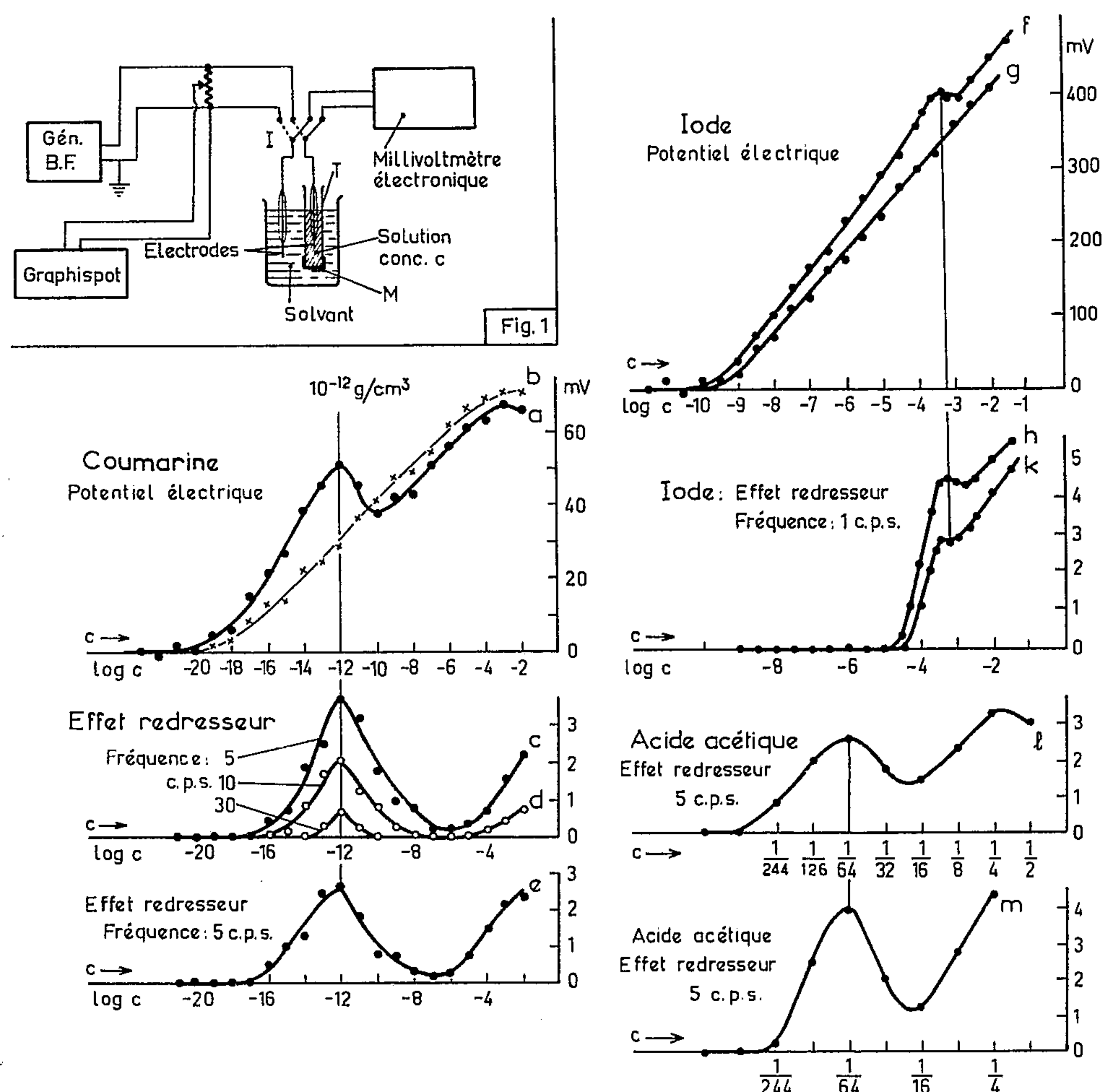
PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Les anomalies du potentiel électrique de la muqueuse olfactive du Veau en fonction de la concentration de substances odorantes et anomalies de l'effet redresseur des solutions.* Note (*) de M. **Erwin Heintz**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

A l'aide d'un nouveau dispositif de mesure du potentiel électrique, on confirme la réactivité spécifique de la muqueuse olfactive du Veau. Il est montré que les anomalies obtenues dans les courbes du potentiel en fonction de la concentration des solutions odorantes ne dépendent pas des propriétés de la muqueuse mais sont imputables à certaines propriétés physicochimiques des solutions employées. Effet redresseur des solutions.

Nous avons montré [(1), (2)] que le comportement de Poissons sous l'influence d'un stimulus odorant liquide dépend de la concentration des solutions. Il est répulsif aux très faibles et fortes concentrations (zones III et I) et attractif aux concentrations moyennes (zone II). A ce comportement correspond sur la muqueuse olfactive un potentiel électrique négatif avec une anomalie aux concentrations moyennes qui correspond à la zone II. Cette anomalie se retrouve aux mêmes concentrations avec des muqueuses olfactives de Mammifères. Il semble donc que cette anomalie et avec elle le comportement attractif des Poissons ne dépend que de la concentration des solutions et la cause de ces effets serait imputable aux propriétés physicochimiques des solutions mêmes. Le présent travail, après description des résultats avec un deuxième dispositif de mesure du potentiel, apporte des faits nouveaux à l'appui de cette hypothèse.

Dans un travail antérieur (1) nous avons mesuré le potentiel électrique de muqueuses olfactives à l'aide d'électrodes impolarisables. Avec le nouveau dispositif (*fig.* 1), le potentiel est mesuré avec des électrodes en platine dans une cellule à deux compartiments formant pile de concentration. A cet effet, une muqueuse olfactive du Veau M (*fig.* 1) est tendue sur un tube cylindrique en verre (T), la face sensible vers l'intérieur du tube. Ce tube est destiné à être rempli avec les solutions odorantes à mesurer. Il est placé dans un bécher contenant le solvant. Deux électrodes identiques en fil de platine conduisent à un millivoltmètre électronique (interrupteur I de la figure à droite). On a mesuré ainsi, en commençant par les concentrations les plus faibles, des dilutions successives de coumarine (courbe *a*), d'acide acétique, de HCl et d'iode (courbe *f*). Pour toutes ces substances, le potentiel augmente avec la concentration et présente aux concentrations moyennes une anomalie. Ces anomalies coïncident avec celles que nous avons mesurées antérieurement (2) (10^{-12} g/ml pour la coumarine, 1/64 pour l'acide acétique, 1/1 200 pour l'iode). En remplaçant la muqueuse olfactive par une membrane en cellophane, les anomalies disparaissent (courbe *b* et *g*). Ces résultats confirment à nouveau la réactivité spécifique des muqueuses olfactives.

La cellule décrite peut fonctionner comme redresseur de courant alternatif en la branchant à un générateur de basse fréquence (l'inverseur I à gauche). Le potentiel redressé sera mesuré par un instrument à courant continu (Graphispot). Les courbes *c*, *d*, *h* et *l* montrent les résultats pour le cas où la membrane est la muqueuse olfactive du Veau. L'effet redresseur est très faible avec la coumarine et fort avec l'iode. L'intérêt de ces courbes



Courbes *a* et *f* : Potentiel électrique avec la muqueuse olfactive du Veau.
» *b* et *g* : Potentiel électrique avec membrane en cellophane.
» *c*, *d*, *h* et *l* : Effet redresseur, muqueuse olfactive du Veau.
» *e* et *k* : Effet redresseur, membranes en cellophane.
» *m* : Effet redresseur, membrane en verre fritté.
Les ordonnées de l'effet redresseur sont en unités arbitraires.

réside dans le fait qu'elles présentent toutes une anomalie aux mêmes concentrations que l'anomalie des courbes du potentiel décrite plus haut. En remplaçant la muqueuse par une membrane en cellophane, par un filtre en verre fritté, ou par toute autre membrane semi-perméable aux ions en question, on obtient dans tous les cas, et surtout pour les fortes concen-

trations, un redressement du courant alternatif, ce qui est normal ([3]), mais fait étonnant et inattendu, les courbes présentent les mêmes anomalies qu'avec la muqueuse olfactive (courbes *e*, *k* et *m*). Il faut donc admettre que les anomalies de l'effet redresseur ne sont pas liées à la présence de la muqueuse olfactive, mais qu'elles ne dépendent que de la concentration des solutions. D'autre part, la coïncidence de l'effet redresseur avec : 1° les anomalies des courbes du potentiel électrique et 2° avec le comportement attractif des Poissons (zone II) suggère l'idée d'une cause commune à toutes ces anomalies, localisée dans les solutions mêmes.

L'intensité de l'effet redresseur des anomalies, mesurée en fonction de la fréquence, passe par un maximum vers 1 à 5 c/s. Elle décroît rapidement pour s'annuler vers 100 à 200 c/s. L'effet redresseur n'a donc lieu qu'aux très basses fréquences. On en conclut que le redressement se fait par les ions et non par les électrons. Ce sont donc les propriétés ioniques des solutions qui entrent en jeu et qui expliqueraient les anomalies du potentiel ainsi que le comportement des Poissons.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) E. HEINTZ, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2283.

(2) E. HEINTZ, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3241.

(3) H. B. REED, J. R. et J. B. QUITTY, *Yale Scientific Mag.*, 32, 1958, p. 13.

(*Laboratoire de Psychologie animale, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Étude autoradiographique de l'incorporation de la thymidine tritiée en fonction du temps dans l'acide désoxyribonucléique des cellules HeLa cultivées* in vitro. Note (*) de M. **Abdel Missih Girgis**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'incorporation de la thymidine tritiée au sein de la cellule HeLa cultivée *in vitro* est d'abord nucléaire puis cytoplasmique. L'incorporation dans le cytoplasme intervient après un temps constant pour ce type cellulaire. Ce produit cellulaire radioactif semble de nature chimique stable. L'hydrolyse acide prolongée dans HCl N 60° n'est pas capable d'éliminer totalement les produits cellulaires radioactifs.

Depuis qu'il est admis que la thymidine est le précurseur spécifique (1) du DNA, des études sur la biosynthèse et la duplication de cet acide, à l'aide de la thymidine tritiée, ont été entreprises de toutes parts. Les résultats obtenus sont difficilement comparables du fait que les conditions dans lesquelles se sont placés les divers expérimentateurs sont très variables (temps d'incubation avec la thymidine-^{3}H [(2), (3)] ou concentration en thymidine-^{3}H du milieu de culture [(3), (4)]); par ailleurs des produits radioactifs ont été trouvés par plusieurs auteurs [(4), (5), (6), (7)] dans le cytoplasme.

En outre, les sites marqués par le tritium dans les thymidines-^{3}H commerciales, que le marquage soit effectué par échange catalytique entre eau tritiée (8) ou acide acétique tritié (1) et thymidine, ne présentent pas le même caractère de certitude que ceux de la thymidine-2-^{14}C préparée par synthèse enzymatique à partir de la thymine-2-^{14}C (9).

Enfin, il est généralement admis qu'une hydrolyse acide modérée (HCl N 60°) après 30 mn entraîne l'élimination massive de l'acide thymique [(3), (11)]. Cette affirmation est difficilement conciliable avec les données de la Chimie organique. Les résultats d'essais effectués sur les cellules des racines de *Vicia faba* (10) montrent d'une manière régulière un reliquat de radioactivité cellulaire, après incorporation de la thymidine-^{3}H, même après hydrolyse prolongée.

Tous ces faits nous ont amené à effectuer des études systématiques sur l'incorporation de la thymidine-^{3}H en fonction du temps et sur l'influence de l'hydrolyse (HCl N 60°) prolongée du DNA cellulaire marqué.

Matériel et méthode. — La thymidine marquée par un atome ^{3}H sur le groupement méthyl, préparée par les Laboratoires Schwarz (New-York), d'activité spécifique 1,9 C/mM, est employée à une concentration finale de 2 μC/ml soit 0,256 μg/ml, (dose n'entraînant pas de baisse de l'index mitotique pendant la durée de l'expérience). Les cellules HeLa étaient cultivées dans le milieu de P. Lépine et coll. (12), contenant 200 000 unités de pénicilline et 50 mg de streptomycine par litre; les mesures de la radioactivité étaient faites à l'aide du compteur à scintil-

lation Packard. L'autoradiographie était pratiquée en employant l'émulsion Ilford K_5, avec un temps d'exposition moyen de 20 jours à 4°C, pour les préparations ayant subi 0 à 50 mn d'hydrolyse acide et de 40 jours pour toutes les autres. Toutes les préparations ont été développées avec le diamidophénol Johnson (Londres). Chaque expérience comportait trois types de culture : 1° cultures avec thymidine-^{3}H à la concentration finale de 2 μC/ml; 2° cultures avec thymidine ordinaire à la même concentration; 3° cultures-témoins.

Le temps d'incubation des cultures à 38°C a été de 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240 ou 360 mn. Après l'incubation, les cultures étaient lavées trois fois dans la solution de Hanks contenant de la thymidine ordinaire à une concentration de 500 μg/ml, fixées à l'alcool acétique pendant 12 h et lavées trois fois à l'alcool absolu pendant 3 h. La radioactivité a été contrôlée avec le compteur à scintillation de 10 en 10 mn, au cours de l'hydrolyse. L'autoradiographie a été pratiquée aux différents stades de l'hydrolyse.

RÉSULTATS. — *Influence de l'hydrolyse.* — Sur plus de 1000 préparations, nous avons trouvé des résultats comparables entre eux : perte de 5 % environ de la radioactivité après 10 mn d'hydrolyse, de 80 % après 60 mn; persistance d'un reliquat de radioactivité même après 110 mn. Ces pourcentages sont inférieurs à la réalité car l'hydrolyse, en plus du produit radioactif soluble, enlève souvent également des fragments de la préparation.

Baisse de la radioactivité des cellules HeLa marquées avec la thymidine-^{3}H en fonction du temps d'hydrolyse (radioactivité mesurée par le compteur à scintillation).

Temps d'hydrolyse (mn).	Nombre d'impulsions par minute par lamelle de culture.	Pourcentage de radioactivité résiduelle.	Temps d'hydrolyse (mn).	Nombre d'impulsions par minute par lamelle de culture.	Pourcentage de radioactivité résiduelle.
0.........	300 000	100	60........	52 000	17
10.........	280 000	93	70........	45 000	15
20.........	145 000	48	80........	40 000	13
30.........	115 000	38	90........	33 000	11
40.........	80 000	26	100........	29 500	10
50.........	70 000	23			

Incorporation cytoplasmique. — L'examen autoradiographique montre que l'incorporation de la thymidine-^{3}H est décelable déjà après les dix premières minutes : on observe très peu de noyaux marqués, les quelques grains d'argent impressionnés sont situés près du nucléole. Jusqu'à la 60e minute, la radioactivité nucléaire augmente en intensité et le nombre des noyaux marqués devient plus élevé. A partir de ce moment la radioactivité cesse d'être exclusivement nucléaire : elle donne l'impression de déborder dans le cytoplasme; à 180 mn, un halo étroit

de grains d'argent se dessine autour des noyaux; à 300 mn, les noyaux sont saturés de produit radioactif et le cytoplasme est complètement envahi. A toutes ces étapes, le nucléole quand il est visible, n'est jamais marqué.

CONCLUSIONS. — Ainsi, l'incorporation de la thymidine tritiée est au début exclusivement nucléaire; elle s'opère au voisinage du nucléole, gagne ensuite le reste du noyau et avant même la saturation de celui-ci, envahit le cytoplasme. D'autre part, les résultats de nos expériences mettent en évidence la présence d'un produit radioactif nucléaire et cytoplasmique résistant à l'hydrolyse acide HCl N 60° prolongée même après 110 mn.

Pour pouvoir interpréter ces résultats, il faudrait connaître d'une façon précise la répartition de la radioactivité de la thymidine-^{3}H entre le noyau thymique et le désoxyribose; sur ce point, les chercheurs ne sont pas d'accord : les uns affirment que la totalité de la radioactivité se trouve dans la partie pyrimidique ([8]), d'autres affirment qu'il est impossible de marquer la thymidine tritiée uniquement dans la portion thymique et que le désoxyribose est aussi marqué ([13]). On ne saurait perdre de vue que la radiation β^- du tritium très ionisante peut scinder le nucléoside par effet radiochimique en deux parties : le sucre et la base, et que cette même radiation peut donner naissance à des produits organiques radioformés [([14]), ([15])] capables à leur tour d'être incorporés par la cellule, avec cette réserve que certains auteurs [([2]), ([8])] affirment que, pour être incorporée,l a molécule de thymidine doit rester intacte.

La connaissance des sites de marquage de la thymidine tritiée est capitale. Elle permettrait de résoudre la question encore imprécise de l'évolution métabolique des deux moitiés de la molécule de thymidine dans le sein de la cellule et de déterminer dans quelle mesure la thymidine tritiée concourt à la synthèse de l'acide désoxyribonucléique.

(*) Séance du 18 février 1963.

([1]) J. H. TAYLOR, P. S. WOODS et W. HUGHES, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 43, 1957, p. 122-128.
([2]) J. R. RUBINI, S. KELLER, A. EISENTRAUT et E. CRONKITE, *Symposium of the detection and use of tritium in the Physical and Biological Sciences*, Vienna 3, 10 May, 1961 (sous presse).
([3]) R. E. SAVAGE et D. WALTER-PLAUT, *J. Biophysic and Biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 701-706.
([4]) M. CHÈVREMONT et E. BAECKELAND, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1097.
([5]) H. A. MC QUADE et M. FRIEDKIN, *Experimental Cell Research*, 21, 1960, p. 118-125.
([6]) M. ERNEST et Jr. GIFFORD, *Amer. J. Bot.*, 47, 1960, p. 834-837.
([7]) P. B. GAHAN et A. A. SILCOX, *Inter Biophysics Congress*, Stockholm, 1961, p. 232-233.
([8]) W. C. VERLY, H. FIRKET et G. HUNEBELLE, 2e Conf. inter. : *L'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*, 10, 1958, p. 181-185.
([9]) SEKIGUCHI et YOSHIKAWA, *J. Biochem. Japan*, 46, 1959, p. 1505.
([10]) Expériences inédites.
([11]) R. THOMAS, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 32, 1950, p. 469-472.

([12]) P. Lépine, P. Slizewicz, Ph. Daniel et M. Paccaud, *Ann. Inst. Past.*, 90, 1956, p. 654-656.
([13]) D. G. Crowter, E. A. Evans et R. W. Lambert, *Chem. and Industry*, G. B., 28, 1960, p. 899.
([14]) S. Apelgot et R. Latarjet, *Biochim. Biophys. Acta*, 55, 1962, p. 40-55.
([15]) R. Latarjet, B. Ekert, S. Apelgut et N. Rebeyrotte, *J. Chim. phys.*, 58, 1961, p. 1046-1057.

(*Institut Pasteur, Paris*
et *Centre National de la Recherche Scientifique.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la perte du pouvoir de régénération chez un Batracien Anoure.* Note (*) de M. **Maurice Lecamp**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La perte du pouvoir de régénération des membres chez l'Alyte, proche de la métamorphose, est fonction de l'importance du matériel cellulaire activé par le traumatisme.

Le pouvoir de régénération du membre postérieur chez le têtard d'*Alytes obstetricans* Laur., très proche de la métamorphose, est différent selon le niveau d'amputation. Celle-ci, pratiquée dans le milieu de l'autopode, est suivie d'une régénération appréciable tandis qu'elle est d'autant réduite que les segments intéressés sont plus proximaux.

Les régénérats provenant de la section de l'autopode sont relativement importants, ils atteignent parfois la longueur des parties supprimées. Ils se présentent sous des aspects divers mais restent hypotypiques, les déficiences portent sur les segments distaux. Généralement, il s'agit d'appendices spiniformes; le membre à partir de son point d'amputation est prolongé par une longue digitation dont l'extrémité parfois se termine en forme de spatule. Sa structure est relativement simple, une baguette cartilagineuse cylindroconique — sans aucune différenciation segmentaire — en constitue l'axe, des fibres conjonctives orientées longitudinalement l'entourent, la musculature est pratiquement nulle, la peau normale présente les caractéristiques glandulaires habituelles.

Corrélativement à l'importance des régénérats obtenus, la réaction initiale manifestée par les tissus lésés met en œuvre un plus ou moins grand nombre d'éléments cellulaires. Dans le cas du régénérat précédemment décrit, après la phase de cicatrisation, à l'extrémité du moignon de membre, on observe la formation d'un bourgeon conique. Il est constitué par une accumulation importante de cellules de formes variées — éléments mésenchymateux, lymphocytes, fibrocytes — dont l'activité est attestée par des mitoses nombreuses.

Ce bourgeon, par ses divers aspects, peut être considéré, *a priori*, comme un vrai blastème de régénération. Il est capable de se reconstituer après plusieurs ablations. Sa différenciation s'établit dans le sens proximo-distal; de proche en proche, depuis l'ancien squelette, l'axe cartilagineux se forme aux dépens du matériel cellulaire accumulé. L'influx de différenciation émané de la base apparaît nettement. Soustrait à cette influence, le blastème peut-il évoluer seul et manifester ses propres potentialités ?

Pour répondre à cette question, nous avons pratiqué une série de greffes auto et hétéroplastiques de 23 de ces blastèmes en position hétérotopique, sur la tête; les greffons ont été prélevés à divers stades de leur développement. Aucun n'a formé un appendice normal ou même une structure

caractéristique de celui-ci. Selon leur état de différenciation lors de l'implantation, ils ont été plus ou moins rapidement histolysés ou, envahis par des lymphocytes, ils ont formé des nodules conjonctifs n'évoluant pas.

On sait que dans les greffes, en général, certains facteurs traumatisants défavorables inhibent souvent les potentialités évolutives propres des greffons. Bien que cela ait pu jouer ici, sur l'ensemble des blastèmes greffés, certains se sont maintenus suffisamment longtemps sans résorption pour montrer que, dans ces cas, cette considération n'est pas en cause. Privés de leurs corrélations normales, les blastèmes ne peuvent former une structure quelconque caractéristique de leur origine. Ils n'ont pas la valeur d'un système morphogénétique. Leur mode de développement s'apparente à un phénomène de simple prolifération des tissus du moignon.

Les régénérations ainsi décrites sont celles obtenues le plus souvent, mais il est possible d'observer, dans des conditions analogues, des formations plus typiques. Dans les niveaux du membre plus proximaux, à l'inverse, les régénérations sont très limitées. Ces différentes formes de régénération apparaissent conséquentes de deux activités : celle du matériel cellulaire accumulé — considérée sous le double aspect de la quantité et de la qualité — et celle de l'influx de différenciation, émané des structures anciennes, auquel ce matériel répond.

La perfection de la *forme* dépend des valeurs relatives de ces deux facteurs. La régénération à partir d'un segment de l'autopode en est un aspect.

La perte progressive du pouvoir de régénération semble surtout résulter de la diminution d'activité du matériel cellulaire.

(*) Séance du 18 février 1963.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

BIOLOGIE MARINE. — *Sur l'existence d'un dimorphisme chez les mâles d'une population de* Jæra marina syei *Bocquet* (*Isopode Asellote*). Note (*) de M. **Georges Prunus**, présentée par M. Louis Fage.

Dans la population de *J. m. syei* de Luc-sur-Mer, 10 % environ des mâles montrent une extension, aux péréiopodes antérieurs, de leurs caractères sexuels secondaires, normalement limités aux P_6 et P_7. Il en résulte, chez les mâles, un dimorphisme dont la nature génétique a pu être établie.

La super-espèce *Jæra marina* (F.) (= *J. albifrons* Leach) n'est représentée, sur les côtes du Calvados, que par deux de ses espèces : *J. m. syei* et *J. m. forsmani*. Au cours de l'étude morphologique et biométrique de la population *syei* de Luc-sur-Mer, il s'est avéré que les mâles de cette population présentaient un dimorphisme assez remarquable, d'un type nouveau pour la super-espèce, et dont l'étude préliminaire fait l'objet de la présente Note.

L'espèce *J. m. syei* se caractérise morphologiquement, entre toutes les espèces de *Jæra marina*, par la présence de caractères sexuels secondaires sur les deux paires postérieures de péréiopodes des mâles : la partie distale interne des carpopodites des P_6 et P_7 est élargie en un lobe proéminent, dont le bord interne porte une soie droite sub-distale et un nombre assez important de soies en crochet très caractéristiques ([1]).

Pour la population type de Kiel, les péréiopodes P_1 à P_5 de tous les mâles de taille petite, moyenne ou assez grande sont entièrement dépourvus de telles différenciations. Cependant, C. Bocquet a signalé, chez certains vieux mâles (mesurant 2,2 à 2,5 mm), l'apparition de quelques soies en crochet sur P_5 ou sur des pattes plus antérieures et d'un faible élargissement distal du carpopodite de P_5. Mais il ne s'agit là que d' « une réaction tardive et timide de ce cinquième péréiopode aux facteurs sexuels »; la même interprétation vaut pour l'extension du variant sexuel observée, chez les mâles âgés de *J. m. posthirsuta*, par Bocquet et Prunus ([2]).

Le problème soulevé par certains mâles *syei* de Luc est tout différent.

Sur un échantillon de 350 mâles de tailles comprises entre 1,6 et 2,5 mm, j'ai dénombré 32 individus, soit 10 % environ de la population mâle, présentant, outre les lobes normaux sur P_6 et P_7, des lobes moins développés, mais également ornés de soies en crochet, sur les carpopodites de certains péréiopodes antérieurs.

Cette extension des caractères sexuels secondaires aux péréiopodes antérieurs ne se manifeste pas de façon absolument régulière : chez tous les mâles exceptionnels, les lobes s'observent toujours sur P_2 et P_3 (*fig.* 1, *b*), mais ils apparaissent aussi parfois sur P_1, parfois sur P_4, plus rarement sur P_5; l'importance du lobe est d'ailleurs variable pour le même péréiopode d'individus de même taille. Les carpopodites des P_2 et P_3 offrent,

en tout cas, une sensibilité particulière aux facteurs sexuels, exception faite pour un mâle qui présentait sur P_5 un lobe assez comparable aux lobes normaux de P_6 et P_7 (*fig.* 1, *a*). Sur le bord interne de ces lobes sexuels, se différencient toujours quelques soies en crochet, dont le nombre paraît en étroite corrélation avec l'importance du lobe, comme c'est le cas pour P_6 et P_7. Remarquons enfin que, contrairement à ce qu'on observe sur P_6 et P_7, la formation des lobes antérieurs n'entraîne pas la disparition de la frange de soies courtes qui garnit la région terminale et distale interne des carpopodites.

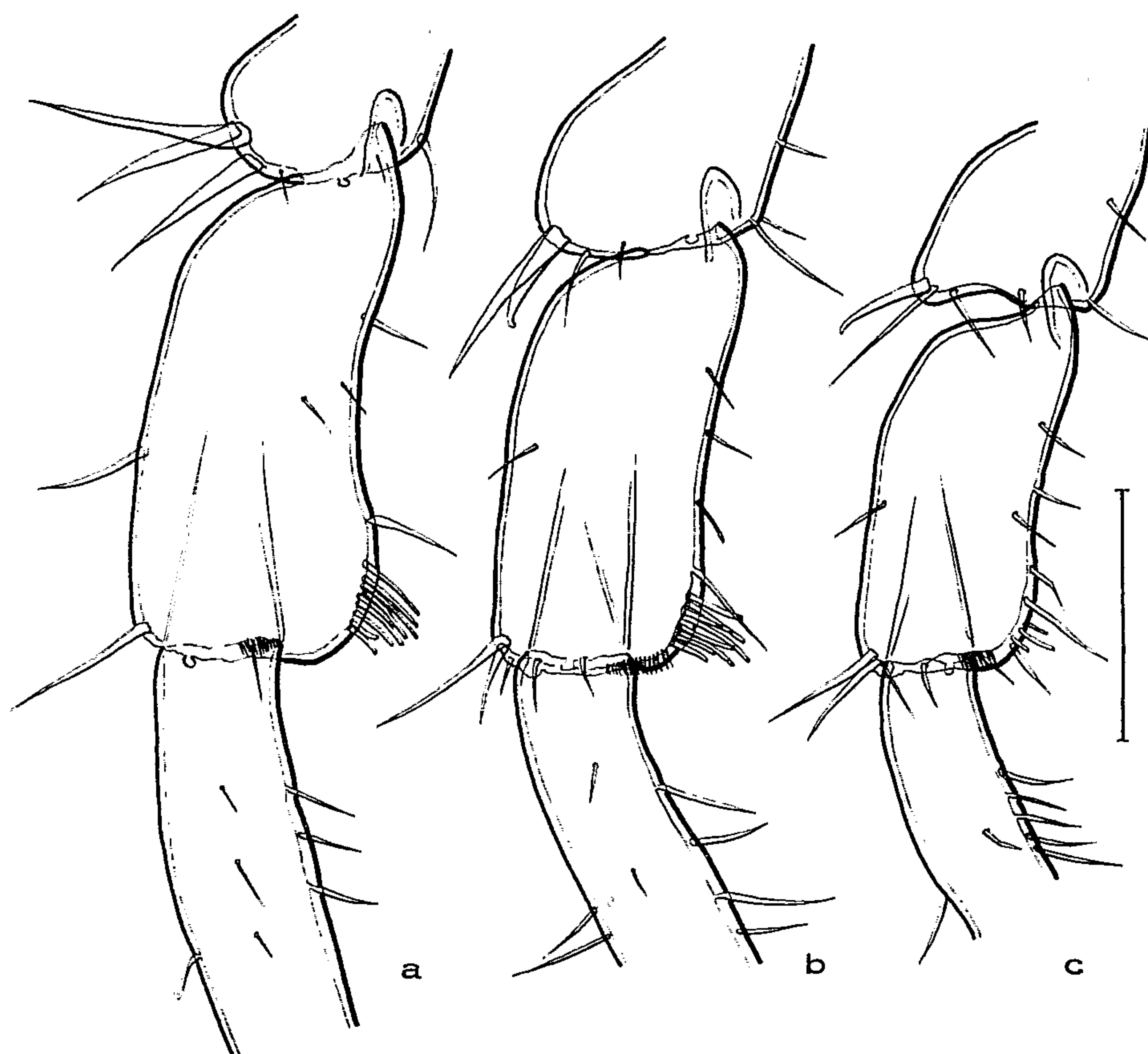


Fig. 1. — *J. m. syei* de Luc. Péréiopodes antérieurs de mâles : *a.* P_5 d'un mâle adulte récolté; *b.* P_3 d'un mâle adulte récolté; *c.* P_3 d'un jeune de F_1 à son deuxième stade mâle. Le trait qui indique l'échelle représente 0,1 mm.

L'originalité de la population *syei* de Luc réside dans le fait que l'extension du variant sexuel se produit non seulement chez certains mâles âgés, mais aussi chez des mâles de taille moyenne ou même petite (comprise entre 1,6 et 1,8 mm pour 14 des 32 individus exceptionnels récoltés dans la nature). Il en résulte que, pour ces mâles petits ou moyens, les individus de mêmes dimensions appartiennent à deux types bien distincts, suivant que les lobes sexuels de leurs carpopodites sont présents seulement sur P_6 et P_7 (individus « normaux ») ou sur P_6, P_7 et au moins P_2 et P_3 (individus qui peuvent être qualifiés de « supermâles »).

Les premières observations expérimentales montrent que ce caractère « supermâle » se transmet héréditairement.

Des « supermâles » *syei* de Luc ont été croisés avec des femelles *syei*, provenant des populations de Luc et de Kiel, ainsi qu'avec des femelles *albifrons* de Roscoff. Rappelons que les *albifrons* sont très voisins des *syei* et que leurs mâles montrent, exclusivement sur les carpopodites de P_6 et de P_7, des lobes sexuels assez analogues à ceux des *syei*. On ne saurait écarter *a priori* l'hypothèse d'une transmission du caractère par les femelles *syei* de Luc; aussi, les résultats les plus probants, dans l'état actuel des recherches, sont-ils fournis par les descendances des femelles *syei* de Kiel ou des femelles *albifrons*, qui appartiennent à des populations toujours dépourvues de « supermâles ».

Or, toutes ces descendances comportent des « supermâles ». Dans les croisements ♀ *syei* (Kiel) × super ♂ *syei* (Luc), sur 54 mâles de F_1 parvenus jusqu'ici à l'état adulte, 26 portent des lobes sur les péréiopodes antérieurs. Dans deux croisements ♀ *albifrons* × super ♂ *syei* (Luc), sur 13 mâles adultes de F_1, 8 possèdent des lobes antérieurs.

Dans ces deux types de descendances, les lobes antérieurs s'ébauchent dès les premiers stades mâles : ils sont apparus dans 7 cas au premier stade mâle, dans 24 cas au second, dans 2 cas au 3e, dans 1 cas au 4e. Les lobes antérieurs apparaissent donc le plus souvent au 2e stade mâle (stade VI ou VII du développement) (*fig.* 1, *c*), les individus mesurant 1,5 à 1,7 mm. Les lobes de ces mâles de F_1 présentent les mêmes irrégularités d'extension, mais ne semblent pas moins développés, dans l'ensemble, que ceux des mâles parents.

Le dimorphisme des mâles *syei* de Luc est donc sûrement d'ordre génétique. Mais les résultats obtenus, limités jusqu'ici aux F_1, sont encore trop peu nombreux pour qu'on puisse actuellement préciser si ce dimorphisme est déterminé par un gène dominant unique (ce que paraissent indiquer le pourcentage des « supermâles » dans les croisements signalés ci-dessus et le caractère non intermédiaire de leurs lobes antérieurs) ou par un système génique plus ou moins complexe, à effet dominant (ce qui semble plus compatible avec l'aspect quantitatif sous lequel se manifeste le caractère « supermâle »).

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) BOCQUET, *Arch. Zool. Exp.*, 90, 1953, p. 197-290.

(2) Note en cours d'impression au *Bull. Biol. Fr. Bel.*

(*Laboratoire de Biologie marine de Luc-sur-Mer.*)

GÉNÉTIQUE. — *Analyse chromosomique directe de deux tumeurs malignes* (1). Note (*) de MM. **Jean de Grouchy**, **Gabriel Vallée** et **Maurice Lamy**, présentée par M. Robert Debré.

L'analyse chromosomique de cellules tumorales provenant de deux épanchements séreux malins a montré, outre une aneuploïdie, l'existence de structures chromosomiques nouvelles.

Des anomalies chromosomiques, principalement des aneuploïdies, ont été signalées à maintes reprises dans les cellules cancéreuses primaires [*voir* Cottin (2), p. revue] et dans les cellules de souches humaines en culture [Grouchy et Cottin (3)].

La présente Note concerne les premiers résultats obtenus au cours d'études chromosomiques de cellules tumorales non cultivées *in vitro*.

Matériel. — Les cellules cancéreuses proviennent de deux épanchements séreux malins : *a.* dans un cas de kyste de l'ovaire végétant, bilatéral, avec ascite, évoluant depuis cinq ans chez une femme âgée de 42 ans; *b.* dans un cas d'adénocarcinome anaplasique du sein, bilatéral, évoluant avec épanchement pleural chez une femme âgée de 57 ans.

Méthodes. — Le liquide d'épanchement est, immédiatement après ponction, incubé à 37° en présence de colchicine (concentration finale : 0,04 %) pendant 2 h. Puis, les cellules obtenues par centrifugations ont soumises à un choc hypotonique (citrate de sodium à 0,75 % pendant 2 h), fixées et colorées selon la technique précédemment décrite par nous (4).

Résultats. — L'analyse chromosomique a montré :

— L'absence de cellules ayant un caryotype normal.

— L'existence de cellules hypodiploïdes et de cellules dont le nombre chromosomique est compris entre 3 N et 4 N (*voir* tableau I).

— Des aberrations chromosomiques spécifiques à chacun des deux cancers étudiés :

a. Kyste végétant de l'ovaire :

— La distribution des nombres chromosomiques reconnaît deux modes : l'un à 45, le deuxième à 88-90.

— Dans toutes les cellules, on observe un chromosome anormal semblable à celui décrit par Hungerford et Nowell [(5), (6)] dans deux cas de leucémie : ce chromosome K_1 (*fig.* 1) est télocentrique et de la taille d'un 4-5. Dans toutes les cellules hypodiploïdes, il a été trouvé présent à l'état disomique.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Kyste végétant de l'ovaire. Caryotype d'une cellule à 45 chromosomes. Noter la paire de chromosomes anormaux K_1.

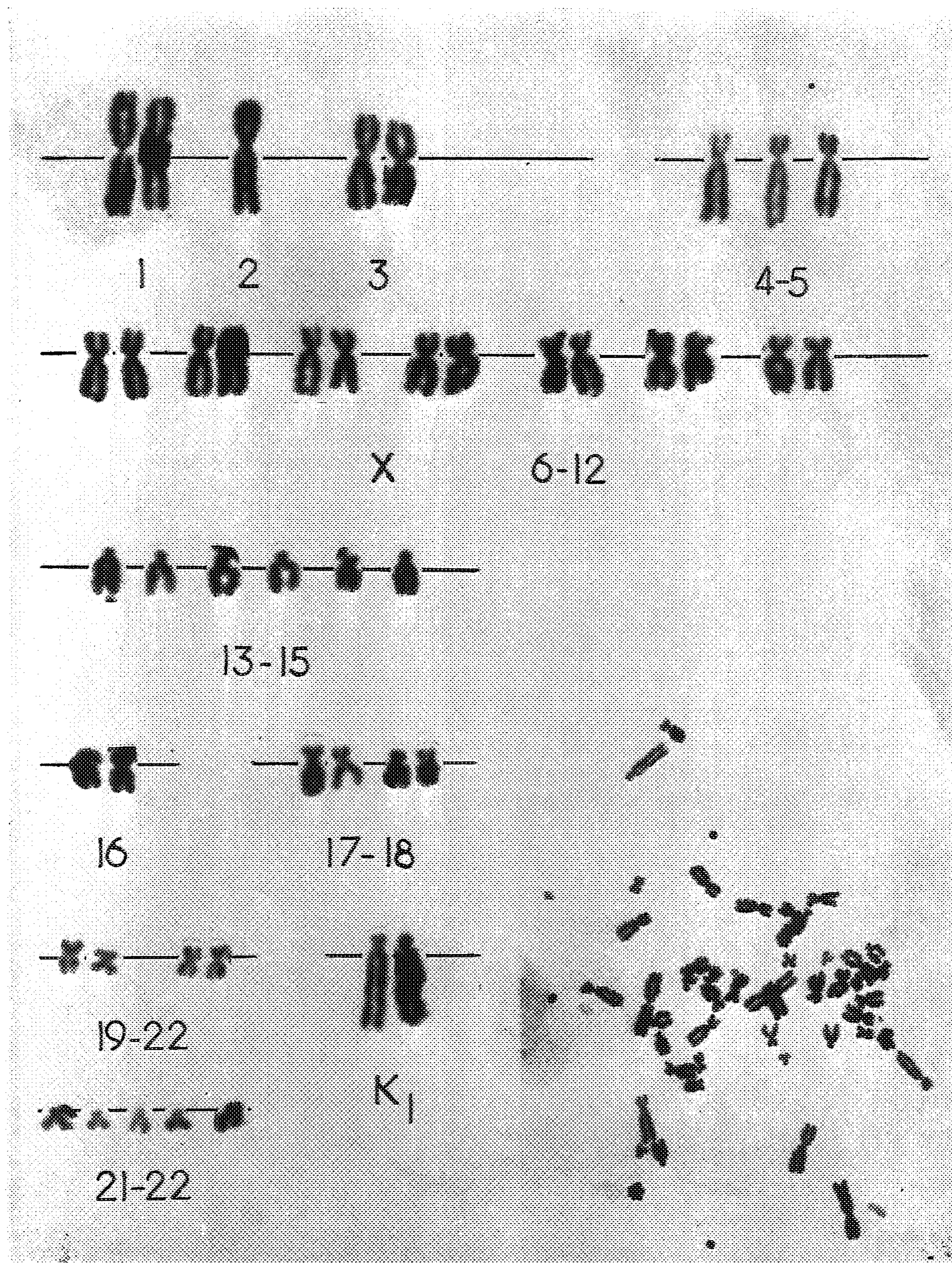


Fig. 1.

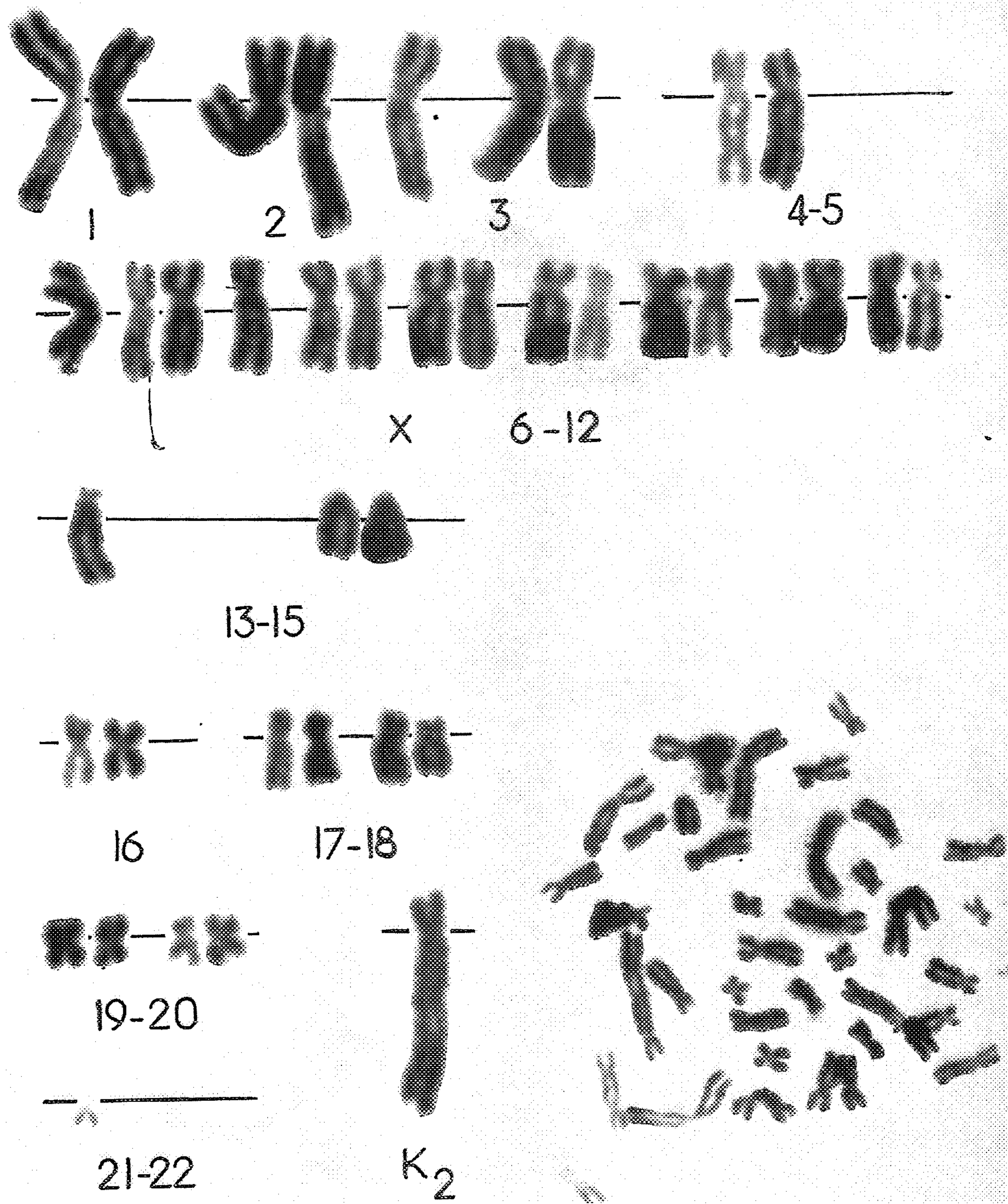


Fig. 2.

Fig. 2. — Cancer du sein. Caryotype d'une cellule à 40 chromosomes.
Noter le chromosome anormal K_2.

Dans 15 cellules hypotétraploïdes analysées, il a été trouvé tétrasomique 11 fois, trisomique 2 fois, monosomique 2 fois, probablement par perte accidentelle.

— 11 cellules à 45 chromosomes comportent un 21-22 surnuméraire.

— La perte d'un chromosome affecte différents groupes chromosomiques : le groupe 1-3 de façon constante, les groupes 4-5, X et 6-12, 16, 17-18 de façon inconstante, mais jamais le groupe 19-20.

— La distribution des chromosomes dans les différents groupes est variable dans le cas des cellules hypotétraploïdes.

b. Cancer du sein :

— La distribution du nombre chromosomique reconnaît un mode à 40. Les cellules hypotétraploïdes sont rares (tableau I).

TABLEAU I.

Distribution du nombre chromosomique des cellules tumorales (kyste végétant de l'ovaire et cancer du sein).

	Nombre de chromosomes.													
	36.	37.	38.	39.	40.	41.	43.	44.	45.	46.	47.	50.	63.	64.
Kyste végétant.....	1	–	–	–	–	1	2	4	14	3	1	2	1	–
Cancer du sein....	2	2	1	3	8	–	–	–	–	–	–	–	–	1

	Nombre de chromosomes.													
	65.	66.	71.	72.	74.	76.	79.	82.	85.	86.	88.	89.	90.	94.
Kyste végétant.....	1	1	2	1	–	1	2	1	2	4	3	4	4	2
Cancer du sein....	–	1	–	–	1	–	–	–	–	–	–	–	–	–

— Dans toutes les cellules, on reconnaît un chromosome anormal K_2, subtélocentrique (rapport bras court/longueur totale = 0,2), dont la longueur est légèrement supérieure à celle du 1 et dont les bras courts ont sensiblement la taille de ceux d'un 4-5 (*fig.* 2). Ce chromosome K_2 a été trouvé à l'état monosomique dans toutes les cellules hypodiploïdes et à l'état disomique dans les cellules hypotétraploïdes.

— Toutes les cellules hypodiploïdes ont subi la perte de 3 chromosomes 21-22. Les cellules hypotétraploïdes possèdent 2 chromosomes 21-22.

— Sur 6 cellules à 40 chromosomes analysées, 5 ont subi la perte de 2 chromosomes 4-5 et de 3 chromosomes 13-15. Il existe un 1-3 surnuméraire dans 4 cellules. Le groupe 19-20 comprend toujours 4 chromosomes.

Discussion. — L'aneuploïdie observée dans les deux types de cellules cancéreuses confirme les données de la littérature.

La présence constante dans chaque tumeur d'un chromosome anormal différent, à l'état disomique dans un cas, à l'état monosomique dans l'autre, permet d'avancer l'hypothèse d'un phénomène spécifique responsable de

la constitution du clone cancéreux. L'origine de ces chromosomes K_1 et K_2 est probablement une translocation entre deux chromosomes. Il n'a, toutefois, pas été possible de préciser l'identité de ces derniers.

L'aneuploïdie portant sur les 21-22, polysomie dans un cas, délétions dans l'autre, semble être également un phénomène spécifique.

L'insuffisance des données d'une part, les remaniements secondaires probables d'autre part, n'ont pas permis de mettre en évidence une évolution systématisée de l'aneuploïdie comparable à celle observée par Lejeune et coll. (7) dans un clone leucémique.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) Travail réalisé avec l'aide de l'Institut National d'Hygiène. Collaboration technique de M. Roubin.

(2) S. Cottin, *Thèse Doctorat-Médecine*, Paris, 1961, p. 88.

(3) J. de Grouchy et S. Cottin, *Rev. Fr. Ét. Clin. Biol.*, 6, 1961, p. 928.

(4) J. de Grouchy et M. Lamy, *Rev. Fr. Ét. Clin. Biol.*, 6, 1961, p. 825.

(5) D. A. Hungerford, *J. Nat. Cancer Inst.*, 27, 1961, p. 983.

(6) D. A. Hungerford et P. C. Nowell, *J. Nat. Cancer Inst.*, 29, 1962, p. 545.

(7) J. Lejeune, R. Berger, M. Haynes, J. Lafourcade, J. Vialatte, P. Satge et R. Turpin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1195.

(*Clinique de Génétique Médicale, Hôpital des Enfants Malades,*
149, *rue de Sèvres, Paris,* 15e
et *Service des Radiations Ionisantes du Centre de Traitement des Tumeurs,*
Hôpital Necker.)

BIOSPÉOLOGIE. — *Sur la coaction biocénotique chez les Cavernicoles aquatiques*. Note (*) de M. **André Chodorowski**, transmise par M. Albert Vandel.

L'auteur donne quelques exemples de relations écologiques dans les eaux souterraines : le commensalisme et l'amensalisme biocénotique, ainsi que la compétition et sa tendance vers la prédation.

La coexistence simultanée de deux ou plusieurs espèces de Cavernicoles dans le même biotope souterrain crée la possibilité de différentes interactions. Nous en avons étudié quelques-unes dans des conditions expérimentales en profitant des installations du Laboratoire souterrain du Centre National de la Recherche Scientifique. Les interactions dépendent du nombre de rencontres individuelles, rapport qui a été déjà signalé dans une Note précédente (1).

Stenasellus virei (Isopode Asellide) et *Pelodrilus leruthi* (Oligochète). — La coexistence de ces deux espèces est très fréquente dans les grottes des Pyrénées centrales. Elle a été étudiée expérimentalement sur des populations provenant de la grotte de Lestelas (Ariège). Les deux espèces se rencontrent sur le fond argileux d'une nappe d'eau qui occupe le fond de la grotte. Les expériences établies pour reconnaître le préférendum quant au milieu, indiquent que *Stenasellus virei* choisit dans 68 % des cas le substrat argileux, tandis que *Pelodrilus leruthi* préfère le limon pourvu de débris organiques (91 % des cas). C'est donc sur ces substrats que se produisent la plupart des rencontres. L'indice de probabilité des rencontres (1) est égal, pour ces deux substrats, à 0,27, tandis que pour les autres substrats il est compris entre 0,03 et 0,17. Dans la grotte de Lestelas, où les deux espèces vivent dans un même milieu qui est relativement homogène, le nombre de rencontres est certainement plus important.

En présence de quelques *Pelodrilus leruthi*, *Stenasellus virei* pénètre dans les terriers de celui-ci, et s'ils sont abandonnés, les aménage en perçant de nouvelles entrées. Dans ces conditions, le nombre de trous observés à la surface de l'argile augmente de 41 à 50 %.

Nous considérons ces conditions comme un exemple de commensalisme biocénotique (2), où seul *Stenasellus virei* tire profit de cette coexistence. Cependant, il arrive que l'apparition massive de *Pelodrilus* dans le milieu habité par *Stenasellus*, entraîne la destruction de ses terriers; dans ce cas, la coexistence devient nuisible pour *Stenasellus*.

Stenasellus buili (Isopode Asellide) et *Faucheria faucheri* (Isopode Cirolanide). — La coexistence de ces deux espèces n'a été observée que dans la grotte de la Giraudasso, à Soulatgé (Aude). Les deux espèces vivent dans le ruisseau à faible courant d'eau qui coule dans le fond de la grotte, encore que ce ne soit pas là leur substrat préféré. Dans un milieu

homogène nous avons observé de nombreuses rencontres d'individus de ces deux espèces; à chaque rapprochement de *Stenasellus buili*, *Faucheria* se roule en boule; il est très souvent renversé, et arrive difficilement à se remettre en position normale. Cependant, dans un milieu hétérogène ce dérangement s'atténue, en raison d'une différence de comportement; *Stenasellus buili* se cache de préférence dans le gravillon (probabilité des rencontres : 0,31 contre 0,50, calculée théoriquement pour un milieu homogène) tandis que *Faucheria faucheri* creuse des terriers dans l'argile (probabilité des rencontres : 0,45). En réalité, le nombre des rencontres doit être plus faible, car les individus cachés dans les terriers et logettes restent isolés, et par suite, la probabilité des rencontres pour ceux qui demeurent à la surface de l'argile tombe à 0,06.

Nous pouvons considérer cette relation comme un exemple d'amensalisme biocénotique ([2]), car l'activité de l'une des espèces (*Faucheria faucheri*) est perturbée par l'autre espèce (*Stenasellus buili*).

Niphargus orcinus virei (Amphipode Gammaridé) et *Faucheria faucheri* (Isopode Cirolanide). — Les deux espèces coexistent dans les grottes des Causses du Bas-Languedoc où elles vivent sur le fond rocheux des bassins. *Faucheria* est très souvent gênée par la vivacité des mouvements de *Niphargus*; cependant, des cas de prédation n'ont jamais été observés, bien que *Niphargus* soit nettement plus grand et plus fort que *Faucheria*. Cependant, les cadavres de *Faucheria* sont dévorés immédiatement après la mort. Nous avons donc un exemple d'amensalisme biocénotique s'accompagnant de nécrophagie.

En milieu hétérogène, on observe une certaine concurrence entre les deux espèces dans le gravillon (probabilité des rencontres 0,26, contre 0,72 pour le secteur équivalent du milieu homogène) et dans l'argile (indice 0,33). L'argile est le substrat préféré de *Faucheria* (84 % des individus), tandis que *Niphargus orcinus virei* reste de préférence dans le gravillon et parmi les pierres. Sur les autres substrats peu fréquentés par *Faucheria*, le nombre de rencontres décroît, bien que *Niphargus* y pénètre assez souvent.

Niphargus orcinus virei (Amphipode Gammaridé) et *Cæcosphæroma virei* (Isopode Sphéromien). — La coexistence de ces deux espèces a été observée dans trois grottes du Jura. Les populations étudiées proviennent de la Baume des Messieurs. Les deux espèces y vivent dans le même milieu, sur le fond rocheux et parmi les pierres.

Dans les expériences, nous avons observé, en suite d'exigences analogues par rapport au substratum, l'accentuation de la concurrence en milieu hétérogène; l'indice de probabilité des rencontres s'élève à 0,85 dans le gravillon, contre 0,58 pour le secteur équivalent en milieu homogène. Sur les autres substrats, l'indice est compris entre 0,14 et 0,20. Nous avons constaté plusieurs fois de véritables collisions entre individus appartenant à ces deux espèces. Au moment de la rencontre, *Cæcosphæroma*, dans le moment qu'il se roule en boule, enferme souvent les appendices de *Niphar-*

gus qui, malgré sa force, reste prisonnier un certain temps. Cependant, *Niphargus* se nourrit des cadavres de *Cæcosphæroma* (ou des individus à demi-morts qui ne se défendent plus), tandis que *Cæcosphæroma* ne touche jamais aux cadavres de son adversaire. La relation examinée doit être donc considérée comme un exemple de compétition avec nécrophagie de la part de *Niphargus orcinus virei.*

Niphargus longicaudatus (Amphipode Gammaridé) et *Amyadenium chattoni* (Planaire Triclade). — Ces deux espèces coexistent dans la grotte de Bas-Nistos (Hautes-Pyrénées). Les deux espèces vivent parmi les pierres et dans le gravillon. *Niphargus* reste de préférence dans les eaux calmes, tandis que *Amyadenium* se rencontre également dans les eaux courantes. Les aires de répartition de ces deux espèces ne se superposent donc qu'au bord du ruisseau, dans les petits biefs d'eau tranquille.

Placé dans une eau stagnante au cours d'expériences, *Amyadenium* manifeste des préférences semblables pour tous les substrats durs (fond et parois de récipient, pierres) et pour la pellicule superficielle de l'eau. En présence de nombreux *Niphargus*, la grande majorité des *Amyadenium* abandonne presque totalement la surface de l'eau (93,4 % des individus contre 36,5 % en l'absence de *Niphargus*). Cependant, lorsque la densité des Planaires atteint un niveau élevé, la quantité de mucus déposé par les Vers devient si abondante, que tous les Crustacés introduits sont immédiatement recouverts de mucus et immobilisés; ils sont alors attaqués par plusieurs Planaires en même temps. Ainsi, pour un rapport quantitatif A/N (*Amyadenium-Niphargus*) égal à 10/1, les jeunes *Niphargus* sont dévorés en quelques heures; les individus plus grands, en deux ou trois jours. Le rapport A/N égal à 5/2 entraîne l'extermination des jeunes *Niphargus* dans un délai d'une dizaine de jours. Le rapport A/N égal 1/1 crée déjà le renversement de la situation. *Amyadenium* se retire de l'aire de chasse du *Niphargus*, ce qui ne l'empêche pas de mourir dans un délai maximal de 15 jours, par suite de rencontres accidentelles. Nous observons donc que la compétition tend à être remplacée par la prédation. en fonction de la densité relative des populations de l'une et l'autre espèces, ainsi que des dimensions et de l'activité des individus.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) A. Chodorowski, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1853.

(2) E. P. Odum, *Fundamentals of Ecology*, Saunders, Philadelphia and London, 2e éd., 1959.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

BIOPHYSIQUE. — *Thermogenèse de bactéries non proliférantes.* Note (*) de M. **Pierre Boivinet** et Mlle **Arlette Grangetto**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude de la thermogenèse de croissance au moyen du microcalorimètre différentiel E. Calvet [(1), (2)] a déjà fait l'objet de plusieurs publications, où il est montré que le thermogramme, plus aisé à établir qu'une courbe photométrique lorsqu'on ne dispose pas de biophotomètre enregistreur, donne de la cinétique de la croissance une image très fidèle, puisque c'est sa vitesse qui est directement inscrite [(3) à (6)]. La présente publication propose l'application de la méthode microcalorimétrique à l'étude de bactéries non proliférantes (resting cells).

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 1. 10 ml de solution stérilisée de substrat sont placés dans la cellule A et 0,5 ml de suspension concentrée de bactéries en culture pure, lavées, dans la seringue B. Le volume libre de la cellule est rempli d'argon après désaération sous vide pour les études anaérobies, ou bien d'oxygène pur avec saturation de la phase liquide dans le cas de l'aérobiose. La quantité de substrat est alors diminuée, afin que le facteur limitant ne soit pas l'oxygène.

Dans le cas d'*Aerobacter aerogenes* (Kruse, 1896; Beijerinck, 1900), souche L.III.I, le milieu d'entretien, c'est-à-dire permettant la croissance, contient : $MgSO_4$, 7 OH_2, 0,03 g/l; $FeSO_4$, 7 OH_2, 0,005 g/l; $CaCl_2$, 0,01 g/l; NH_4Cl, 0,500 g/l; HNa_2PO_4, 12 OH_2, 3,575 g/l; H_2KPO_4 0,98 g/l; glucose, 0,500 g/l; pH ajusté à 6,8 (milieu dit « minimal »).

Dans les expériences calorimétriques, afin d'observer le comportement des bactéries sous forme non proliférante, nous avons employé un milieu sans azote et avec des concentrations variables en glucose.

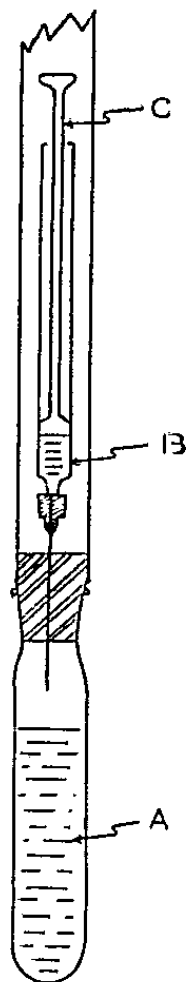


Fig. 1. — Montage expérimental.

Les corps bactériens sont recueillis par centrifugation, lavés deux fois dans une solution tampon (phosphates) et remis en suspension dans une petite quantité de tampon. Par préchauffage dans un bain thermostatique, puis par compensation au moyen de l'effet Peltier, le temps de stabilisation de l'appareil (néfaste à la conservation de l'activité enzymatique de la suspension) est réduit à un minimum de l'ordre de 90 mn.

Après enregistrement du zéro, l'expérience est déclenchée en injectant les bactéries par action sur le piston C.

Les thermogrammes obtenus en anaérobiose (trait plein) et en aérobiose (traits et points) sont représentés par la figure 2.

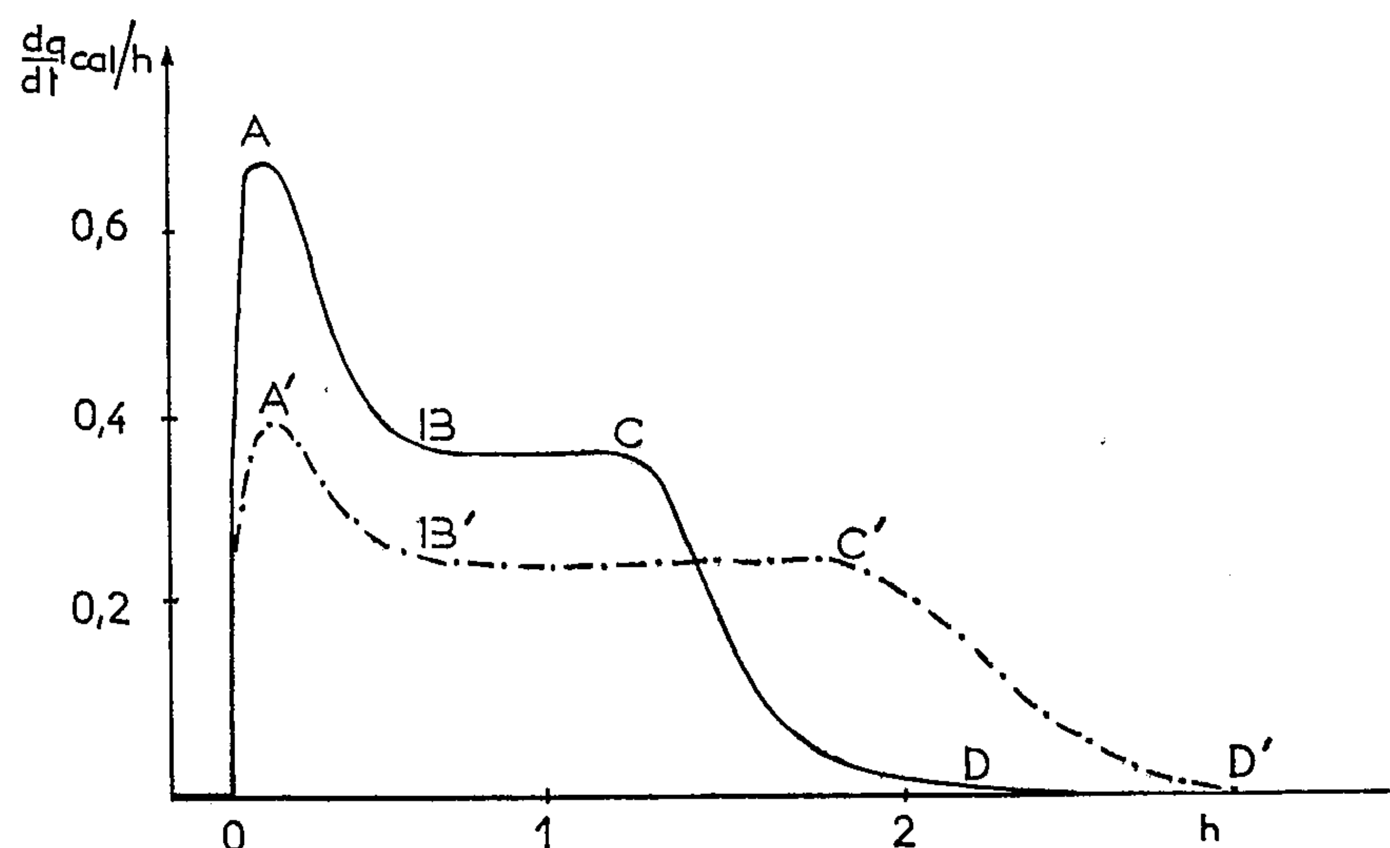


Fig. 2. — Thermogenèse d'*Aerobacter ærogenes*, non proliférant, à 30°, sur milieu minimal sans azote.
Trait plein : Anaérobiose pour une densité optique finale de 0,800. Glucose : 0,500 g/l; atmosphère d'argon.
Traits et points : Aérobiose pour une densité optique finale de 0,170. Glucose : 0,022 g/l; O_2 dissous : 1,15 mM/l.

On observe dans les deux cas un maximum A, A′, suivi d'une décroissance AB, A′B′ et d'un palier BC, B′C′ correspondant à une réaction d'ordre zéro (vitesse indépendante des concentrations). Enfin un retour exponentiel CD, C′D′, au zéro expérimental de l'appareil, correspond à l'épuisement du glucose. Les résultats, rassemblés sur les tableaux I et II relatifs aux séries d'expériences en anaérobiose et en aérobiose, montrent que les ordonnées des maximums et des paliers sont proportionnelles à la concentration bactérienne finale déterminée au photomètre Blet ($\lambda = 425$ mμ). 0,01 unité de densité optique correspond à une concentration de 5,7 μg/ml de corps bactériens, ceux-ci étant lavés deux fois à l'eau distillée et séchés à 100° jusqu'à poids constant.

En *aérobiose* (tableau I) la quantité d'oxygène dissous était 1,15 mM/l; la concentration de glucose, 22 μg/ml; la sensibilité du calorimètre, 156 mm/cal/h.

Le tableau I donne la relation entre les densités optiques finales et les débits thermiques correspondant aux maximums A′ et aux paliers B′C′ des thermogrammes.

TABLEAU I.

Densité optique.	$\frac{dQ}{dt}$ (maximum A′) (cal/h).	$\frac{dQ}{dt}$ (palier B′C′) (cal/h).
0,140	0,308	0,186
0,205	0,570	–
0,225	0,596	0,416
0,290	0,718	0,494
0,340	0,878	0,545

En *anaérobiose*, avec une concentration en glucose de 0,500 g/l, à une température de 30°, nous obtenons les résultats résumés dans le tableau II qui donne la relation entre les densités optiques finales et les débits thermiques correspondant aux maximums A et aux paliers BC des thermogrammes.

TABLEAU II.

Densité optique.	$\frac{dQ}{dt}$ (maximum A) (cal/h).	$\frac{dQ}{dt}$ (palier BC) (cal/h).
0,205	0,128	0,087
0,225	0,179	0,096
0,280	0,279	0,102
0,875	0,657	0,352
0,900	0,683	–

L'aire totale de chaque thermogramme est proportionnelle à la quantité de glucose métabolisé : dans le cas de l'anaérobiose la variation enthalpique moyenne rapportée à la molécule-gramme de glucose est de 25,6 kcal. Nous nous proposons dans une Note ultérieure de comparer ce résultat, lié à une activité de biosynthèse nulle, à ceux qu'on obtient avec des bactéries en croissance.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) E. CALVET et H. PRAT, *Microcalorimétrie. Applications physicochimiques et biologiques*, Masson, Paris, 1956.
(2) E. CALVET et H. PRAT, *Récents progrès en Microcalorimétrie*, Dunod, Paris, 1958.
(3) E. CALVET, J. FRICKER et H. PRAT, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 797.
(4) M. UCHAN, *Contribution à l'étude des thermogrammes de* Staphylococcus aureus, *souche Nélis* (*Thèse Médecine*, Marseille, 1956).
(5) P. BOIVINET, *Thermogenèse et cytogenèse dans la fermentation lactique* (*Thèse de Doctorat de* 3e *cycle*, 1958).
(6) P. BOIVINET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2610 et 2771.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse du C. N. R. S., Marseille.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence du solvant sur la mutarotation des sucres. Action comparée de l'acide formique sur divers oses.* Note (*) de Mme **Andrée de Grandchamp-Chaudun**, présentée par M. René Fabre.

Le pouvoir rotatoire global des esters formiques de chacun des sucres : arabinose, xylose, ribose, fucose sous la forme D, est plus dextrogyre — ou moins lévogyre — que celui de la solution aqueuse du sucre lui-même. Le contraire se produit pour les L-arabinose, -xylose, -fucose, -sorbose.

Nous avons montré précédemment [1] que, mis au contact à froid avec l'acide formique pur, le glucose, le fructose, le galactose, le maltose donnaient naissance chacun à un mélange d'esters formiques migrant plus vite (chromatographie descendante sur papier) que le sucre dissous dans l'eau. Le plan de polarisation de la lumière était, pour les quatre glucides étudiés, fortement déplacé dans le sens des arcs croissants, par rapport à la solution aqueuse correspondante.

Nous nous sommes proposé de compléter ces résultats en nous adressant à une gamme plus étendue de sucres réducteurs, et nous avons étudié à cet effet : cinq pentoses, D-arabinose, L-arabinose, D-xylose, L-xylose, D-ribose; deux méthylpentoses, D-fucose et L-fucose; un cétohexose, le L-sorbose. Les concentrations de ces différents oses étaient comprises entre 0,6 et 1 g pour 100 ml.

Les variations du pouvoir rotatoire au cours du temps, suivies à la raie D de la lampe à vapeur de sodium, $\lambda = 5\,890$ Å (polarimètre Laurent), sont consignées dans le tableau ci-dessous.

Variations de $[\alpha]_D$ en fonction du temps.

Sucre.	Temps. 5 mn.	15 mn.	30 mn.	1 h.	2 h.	3 h.	24 h.	4 jours.
D-arabinose..	−121°,5	−112°,8	−108°,2	−101°,3	− 97°,4	− 92°,3	− 72,4	− 61°,5
L-arabinose..	-	+118,7	+110,2	−104,0	+ 96,1	+ 87,8	+ 68,2	+ 64,9
D-xylose....	+ 42,2	+ 48,9	+ 51,5	+ 54,1	+ 56,2	+ 58,9	+ 67,1	+ 72,6
L-xylose....	− 41,9	− 47,1	− 49,7	− 52,9	− 55,1	− 61,8	− 71,3	− 73,2
D-ribose....	− 19,8	− 14,2	− 9,9	0	+ 14,2	+ 22,7	+ 43,2	+ 46,6
D-fucose....	+102,5	+110,5	+117,3	+121,0	+123,1	+125,8	+128,5	+126,6
L-fucose....	− 74,7	− 90,3	−100,8	−105,7	−108,3	-	−112,6	−114,9
L-sorbose...	-	− 37,3	− 40,2	− 44,1	− 49,0	− 51,7	− 58,8	− 62,7

Dans les mêmes conditions de concentrations, nous avons trouvé, pour les pouvoirs rotatoires en solution aqueuse :

—103°,8 et +105°,1 pour les formes D- et L- de l'arabinose;
+ 19°,2 et — 18°,6 pour les formes D- et L- du xylose;
+ 76°,7 et — 75°,3 pour les formes D- et L- du fucose;
— 41°,1 pour le L-sorbose.
— 21°,5 pour le D-ribose.

On constate que, pour le D-arabinose, le D-xylose, le D-ribose, le D-fucose, en solution dans l'acide formique, le plan de polarisation de la lumière est fortement déplacé dans le sens des arcs croissants par rapport aux solutions aqueuses correspondantes, comme nous l'avions observé pour le D-glucose, le D-fructose, le D-galactose, le D-maltose. Le déplacement du plan de polarisation se fait en sens contraire pour le L-arabinose, le L-xylose, le L-fucose, le L-sorbose.

Il semble donc possible de déterminer à quelle forme, D- ou L- appartient un sucre d'après le signe de la différence entre le pouvoir rotatoire global de ses esters formiques et le pouvoir rotatoire de sa solution aqueuse.

La technique chromatographique conduit aux résultats suivants, valables pour chacun des sucres étudiés : *a.* le premier ester formé (après 15 mn de contact) est celui qui migre le plus lentement; *b.* le sucre est complètement transformé en un mélange de ses esters formiques en moins de 24 h; *c.* il n'existe aucune différence entre les formes D- et L- d'un même sucre quant à la vitesse d'apparition de ses différents esters formiques; *d.* le R_f ne varie pas lorsqu'on passe d'une forme à l'autre d'un même sucre, qu'il s'agisse du sucre lui-même en solution aqueuse ou de ses esters formiques.

En outre, l'étude de la dispersion rotatoire ne révèle aucune anomalie. Dans tous les cas étudiés, le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ est multiplié respectivement par les nombres 1,04, 1,19 et 1,92 si l'on remplace la raie D du sodium par l'une des trois raies, jaune, verte ou violette de la lampe à vapeur de mercure.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) A. DE GRANDCHAMP-CHAUDUN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1564 et *Bull. Soc. Chim. biol.*, 40, 1958, p. 887-897.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

MICROBIOLOGIE. — *Action de l'actinomycine D sur la sporulation de* Bacillus subtilis ([1]). Note (*) de MM. **Jekisiel Szulmajster**, **Robert E. Canfield** et Mme **Jeanine Blicharska**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Nous démontrons dans ce travail l'existence d'une période critique pour l'inhibition de la sporulation par l'actinomycine D. La durée de vie apparente du RNA messager formé au cours de la sporulation n'est pas modifiée d'une manière significative par rapport au RNA messager synthétisé en phase exponentielle de croissance.

Dans une travail antérieur ([2]) il a été démontré qu'au cours de la phase de présporulation d'une culture de *B. subtilis* on observe, en absence de synthèse nette de RNA, une incorporation de ^{14}C-uracile dans une fraction acido-insoluble, dont certaines caractéristiques sont compatibles avec celle d'un RNA de type messager. On peut supposer que la plus grande partie du RNA messager synthétisé au cours de la phase de présporulation porte l'information nécessaire à la formation des spores. Nous avons alors cherché à déterminer la période critique de formation de ce RNA ainsi que son devenir jusqu'à l'apparition de spores libres. L'action de l'actinomycine D offre précisément un moyen commode de faire cette étude, puisqu'elle inhibe la synthèse du RNA et plus spécifiquement celle du RNA messager [([3]), ([4])]. Il était donc intéressant d'étudier l'action de cet antibiotique au cours de la phase de présporulation, afin de préciser les relations existant entre la synthèse du RNA messager, la synthèse protéique et la formation des spores.

Les expériences ont été effectuées avec *B. subtilis*, souche Marburg (SMY), cultivée sur milieu « Nutrient-Broth, Difco » (temps de génération : 35-37 mn). Nous décrirons ici une expérience type : des échantillons de 20 ml ont été prélevés à partir d'une culture unique à trois moments différents de la croissance : phase exponentielle, $T_{2,5}$ et $T_{6,5}$ ([6]) et versés dans des erlenmeyers contenant : 1° 20 μC de ^{14}C-uracile; 2° 20 μC de ^{14}C-uracile + 10 μg/ml d'actinomycine D ([7]); 3° 2 μC de ^{14}C-méthionine (ou ^{14}C-phénylalanine) et 4° 2 μC de ^{14}C-méthionine + 10 μg/ml d'actinomycine. Les solutions d'actinomycine dans l'éthanol à 70 % ont été préparées extemporanément. Les cultures ont été effectuées à l'abri de la lumière. Aux temps indiqués sur la figure 1, des échantillons ont été prélevés, versés dans des tubes contenant un volume égal d'acide trichloracétique à 10 % et laissés 30 mn à 0°; après filtration et lavage sur des membranes Millipore on a mesuré la radioactivité incorporée dans le précipité acido-insoluble. Parallèlement, des échantillons ont été prélevés aux temps indiqués sur la figure 2 (chiffres soulignés) et le nombre de spores formées en présence et en absence d'actinomycine a été mesuré par étalement et comptage des colonies après chauffage de 10 mn à 80°.

Résultats. — 1° L'actinomycine inhibe totalement l'incorporation de ^{14}C-uracile immédiatement après son addition à la culture, quel que soit le moment de l'addition de l'antibiotique (cette inhibition étant toujours complète dans chaque cas essayé nous n'avons pas porté les résultats sur les figures). 2° L'étude de l'incorporation de ^{14}C-méthionine est représentée dans la figure 1. On voit que l'actinomycine, ajoutée à une culture de

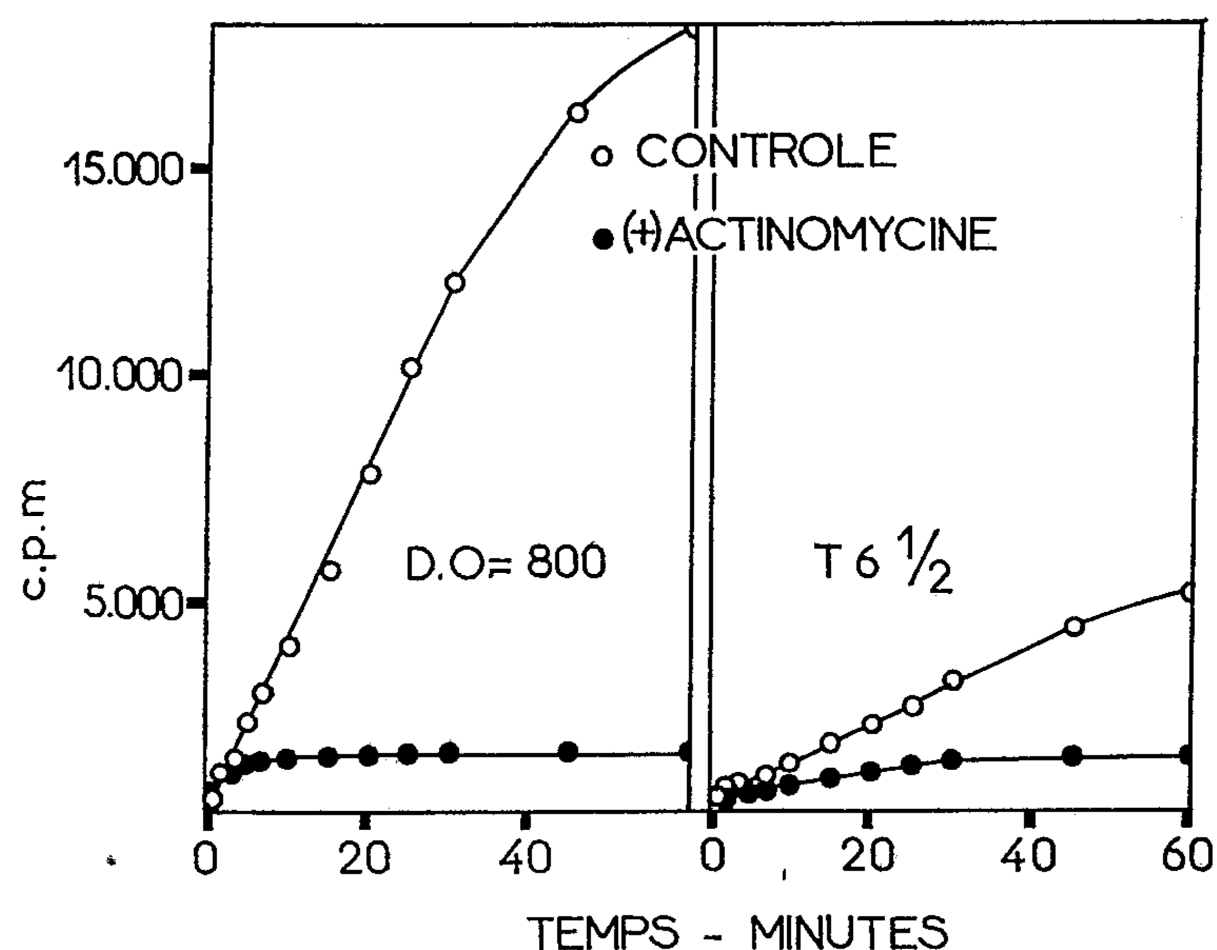


Fig. 1. — Inhibition par l'actinomycine D de l'incorporation de ^{14}C-méthionine. La courbe de gauche représente la cinétique de l'incorporation dans l'échantillon prélevé en phase exponentielle de croissance, celle de droite de l'échantillon prélevé à la fin de la phase de présporulation.

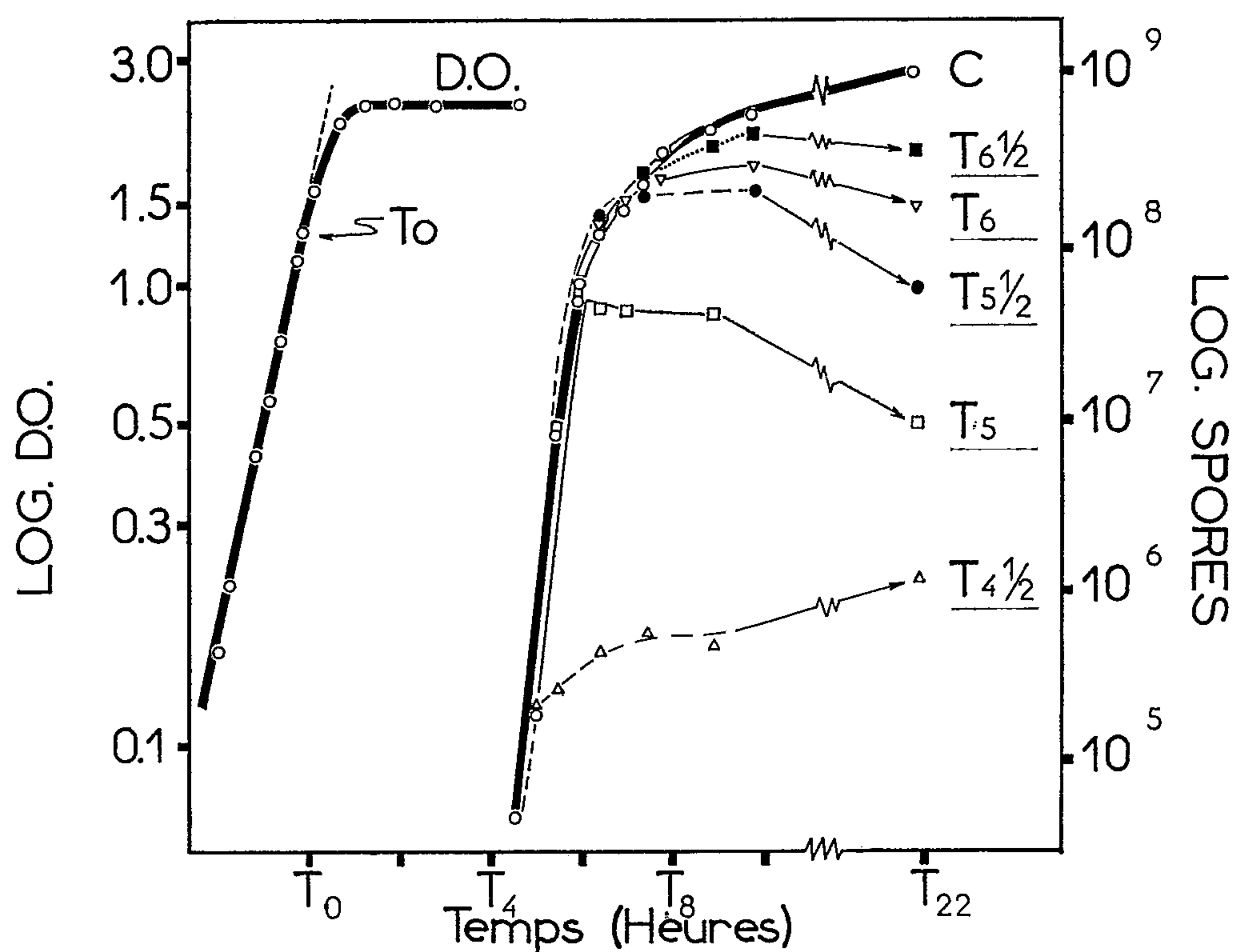


Fig. 2. — Effet de l'actinomycine D sur la formation des spores.
A gauche : courbe de croissance; *à droite :* trait large : nombre des spores dans le témoin (*c*); autres courbes : nombre des spores après addition d'actinomycine aux temps indiqués (chiffres soulignés). Les prises pour l'étalement et comptage des spores ont été effectuées 30 mn après addition d'actinomycine.

B. subtilis en phase exponentielle arrête, après 5 mn environ, toute synthèse de protéine. Ces résultats sont en accord avec ceux de Levinthal et coll. ([4]). Nous retrouvons le même résultat lorsque l'actinomycine est ajoutée à T_2 ou T_5. A $T_{6,5}$ bien que l'inhibition s'établisse moins rapidement, la synthèse de protéines est néanmoins toujours arrêtée. 3° Lorsque l'actinomycine est ajoutée à T_2 ou T_3 aucune spore n'apparaît même après 22 h. 4° Les effets de l'actinomycine ajoutée à des temps différents, à partir de $T_{4,5}$ sont portés sur la figure 2, parallèlement à la courbe de croissance. Les constatations suivantes ressortent de l'examen de cette figure : *a.* Pendant environ 1 h après addition d'actinomycine, on observe autant de spores que dans le témoin sans actinomycine. *b.* Entre 1 et 10 h après addition d'actinomycine, le nombre de spores, tout en augmentant en valeur absolue en fonction du temps, reste néanmoins plus faible que celui du témoin. Ceci est probablement dû à la lyse de bactéries encore non complètement engagées dans le processus de la sporulation. En effet, le nombre de bactéries lysées diminue au fur et à mesure que l'antibiotique est ajouté de plus en plus tardivement dans la phase de présporulation. *c.* Au-delà de 10 h après addition d'actinomycine, il y a dans la plupart des cas une diminution du nombre absolu de spores, bien qu'on n'observe aucune perte de viabilité des spores si l'actinomycine est ajoutée au milieu de culture lorsque la sporulation est complètement finie. La cause de cette décroissance nous échappe pour le moment.

Discussion. — Des expériences analogues à celles rapportées ici ont été effectuées par Del Valle et Aronson sur *B. cereus* ([5]). Ces auteurs ont montré que si l'actinomycine est ajoutée à un temps, que la comparaison des courbes de croissance permet de situer au voisinage de notre T_0, il y a inhibition complète de la sporulation. Par contre, lorsque l'antibiotique est ajouté 1 h après (environ T_1 dans nos expériences), il n'a pas d'effet sur la formation des spores. Étant donné que l'actinomycine inhibe la synthèse du RNA pendant toute cette période, les auteurs cités concluent à l'existence d'un RNA messager stable pour la sporulation. (L'effet de l'actinomycine sur la synthèse des protéines n'a pas été considéré dans ce travail.)

Nos résultats, obtenus avec *B. subtilis*, nous ont conduits à une interprétation opposée. En effet, nous avons montré que lorsque l'actinomycine est ajoutée au début de la phase de présporulation (T_2 et T_3) il y a inhibition complète de la formation des spores. Mais, si l'antibiotique est ajouté après $T_{4,5}$ la sporulation s'effectue comme dans la culture témoin, pendant la période où la lyse due à l'actinomycine ne se manifeste pas encore. Il y a donc une période critique pendant laquelle l'actinomycine bloque le processus de la sporulation. La formation des RNA-messagers spécifiques des protéines de spores doit donc se situer pendant cette période (T_2 à T_4). De plus, puisqu'à la suite de l'inhibition par l'actinomycine de la synthèse du RNA il y a également arrêt de la synthèse de protéines (*fig.* 1), il en découle que l'information nécessaire pour la synthèse des protéines spéci-

fiques des spores doit être transcrite pendant cette période. Nos résultats permettent d'ailleurs d'estimer que la durée de vie du RNA-messager formé pendant la période de présporulation considérée, est du même ordre de grandeur (quelques minutes) que celle déterminée par Levinthal (4) et par nous-mêmes pendant la phase exponentielle de la croissance.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) Ce travail a bénéficié de subventions du « Public Health Service» (E-4207), U. S. A. et du Commissariat à l'Énergie atomique, France.

(2) C. R. SPOTTS et J. SZULMAJSTER, *Biochem. Biophys. Acta*, 61, 1962, p. 635.

(3) J. M. KIRK, *Biochem. Biophys. Acta*, 42, 1960, p. 167.

(4) C. LEVINTHAL, A. KEYNAN et A. HIGA, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 48, 1962, p. 1631.

(5) M. R. DEL VALLE et A. I. ARONSON, *Biochem. Biophys. Res. Com.*, 9, 1962, p. 421.

(6) On désigne par T_0 la fin de la phase exponentielle de la croissance et par T_1, T_2, etc., les temps, en heures, après T_0.

(7) Offert par Merck, Sharp and Dohme.

(*Laboratoire d'Enzymologie du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Croissance linéaire de* Lactobacillus acidophilus [1]. Note (*) de M. **Noël Guillot**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La bactérie saprophyte *Lactobacillus acidophilus* est entraînée à se multiplier activement sur un hydrolysat de caséine lactosé. La phase exponentielle de sa multiplication est alors numériquement peu importante et la séquence majeure de sa croissance devient linéaire.

La théorie généralement admise de la croissance microbienne dite « exponentielle » admet, dans ses grandes lignes, un déroulement typique. Au début, une période de latence dont la durée est inversement proportionnelle à la richesse de l'inoculum est suivie par une courte phase d'accélération qui amène les microbes à se multiplier activement. La croissance exponentielle se poursuit alors à une vitesse constante jusqu'à l'épuisement du milieu. Quelquefois, l'arrêt est précédé par une séquence réduite à faible vitesse. La phase exponentielle représente la plus grande part de la croissance en quantité et en durée; pour cela, elle lui donne son nom.

Si les microbes saprophytes de l'Homme obéissaient à cette loi, ils ne manqueraient pas de lui faire courir les plus graves dangers. Heureusement, elle est infirmée *in vitro* par une expérimentation bactériologique banale en utilisant simplement un milieu complexe propre à figurer celui rencontré chez l'Homme par les bactéries. De plus, le réensemencement des cultures doit se rapprocher du renouvellement naturel des populations bactériennes. Les résultats expérimentaux deviennent alors plus représentatifs du comportement *in vivo* des microbes saprophytes.

Matériel et technique. — *Lactobacillus acidophilus*, bactérie saprophyte très répandue présente divers avantages pour cette étude, du fait de sa biologie particulière. Elle est aérobie facultative et sa croissance, peu modifiée par les variations de la teneur en oxygène des milieux de culture, permet l'expérimentation en tubes non agités. Les exigences nutritives de cet organisme l'ont fait considérer comme difficile à cultiver hors du lait. Il n'en est rien, sa culture devient aisée si l'on respecte ses besoins variés. Cette nécessité devient ici un avantage; les conditions expérimentales réalisées *in vitro* doivent peu s'écarter de son biotope habituel. La transposition des résultats dans le domaine humain ou animal devient ainsi plus vraisemblable.

Si la bactérie lactique tolère d'importantes variations de la teneur en oxygène, elle doit trouver, par contre, à l'état simple la plupart des éléments nécessaires à son édification. Tous les acides aminés et, semble-t-il, toutes les vitamines doivent être présents. Divers polypeptides paraissent indispensables bien que non utilisés. La présence nécessaire des bases nucléiques s'ajoute à cette liste partielle des exigences de *L. acidophilus*. La caséine digérée, additionnée de lactose et d'autolysat de levure représente un

milieu favorable à cette bactérie. Une autre raison le fait adopter, il correspond assez bien à une représentation moyenne des divers habitats naturels de la bactérie. Enfin, il convient aussi à deux autres organismes étudiés en parallèle : *Candida albicans* et *Escherichia coli.*

La souche utilisée dans cette série expérimentale provient du service « laiterie » de l'Institut Pasteur. La technique très simple ne présente aucune difficulté; seule la grande richesse du milieu rend nécessaire l'aseptie parfaite des manipulations. La bactérie est entraînée à se multiplier active-

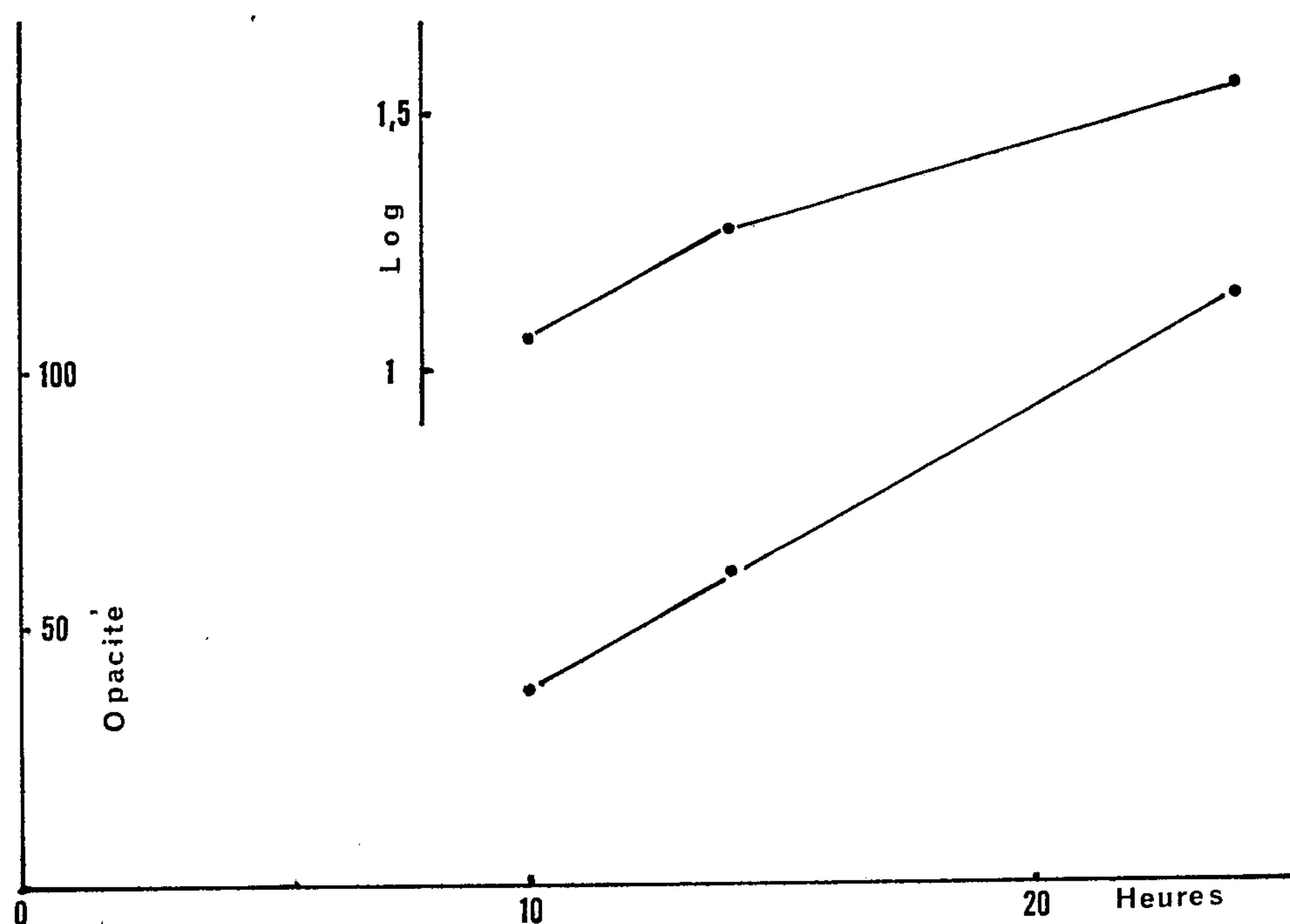


Fig. 1.

ment par un réensemencement journalier; les résultats ne se trouvent pas infirmés par la non-observation de cette règle, mais l'espacement des repiquages tend à rapprocher la croissance d'une multiplication exponentielle.

Un lot de milieu reçoit 10^5 bactéries/ml, puis est réparti en tubes à essais au moyen d'une seringue automatique. Les cultures de cette série expérimentale sont maintenues à 40° et mesurées à l'aide d'un photomètre « Meunier ». La correspondance entre la richesse vraie d'une culture et son opacité est linéaire jusqu'à plus de 300 divisions de l'appareil dont chacune coorespond à environ 10^6 bacilles/ml. Trois tubes au moins sont mesurés pour déterminer un point de la courbe.

Résultats. — Dans une série expérimentale publiée en 1955 ([2]), la constatation d'une longue croissance linéaire consécutive à une phase rapide mais numériquement moins importante est consignée sous forme de tableau. Nous donnons sur la figure 1 les graphiques correspondant à

l'expression opacimétrique directe et à sa traduction logarithmique. Leur comparaison démontre immédiatement que la progression est linéaire de 10 à 24 h. Par contre, de 0 à 10 h, le calcul indique une croissance plus rapide, de type exponentiel où les bactéries se reproduisent à la vitesse d'une division cellulaire par heure environ.

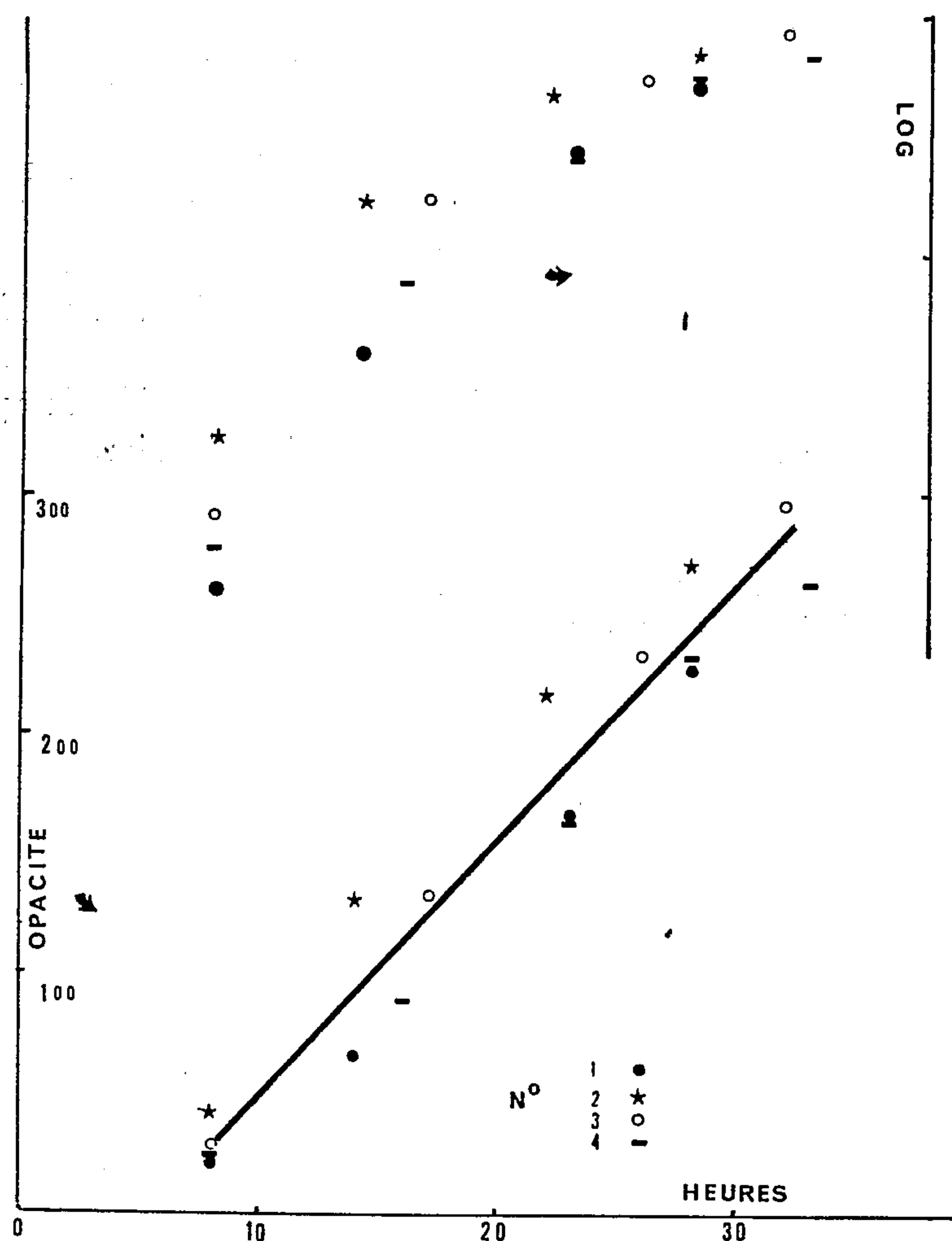


Fig. 2.

Plusieurs expériences confirment pleinement cette propriété et notamment, quatre déterminations reproduites dans la figure 2. Elles traduisent la croissance de *L. acidophilus* repiqué chaque jour pendant 10 semaines (après plusieurs séries interrompues de repiquages journaliers), puis étudiée au cours du mois suivant.

Les 10^5 bactéries, introduites dans chaque millilitre de milieu, donnent au bout de 8 h de culture une teneur variant entre 20.10^6 et 42.10^6 cellules/ml. Le calcul indique, pendant ces 8 h, une progression exponentielle de la culture à une vitesse de 0,7 à 1,4 division cellulaire par heure. Cette disper-

sion est explicable par l'imprécision de la méthode; le temps zéro, entre autres, est indéterminable exactement. Néanmoins, la multiplication se ralentit entre 8 et 10 h pour faire place à une croissance qui ne correspond plus au schéma exponentiel; en effet, l'expression logarithmique de l'opacité est incontestablement courbe entre 10 et 30 h. Par contre, une droite représente très bien cette partie de la croissance microbienne, numériquement la plus importante et de plus longue durée. Tout au long de cette progression linéaire, la culture s'enrichit de 10^7 individus à l'heure, quelle que soit la densité précédente de la population.

La courbe de croissance de la culture étant droite pendant la séquence la plus importante en temps et en quantité de son accroissement, il convient d'appeler « linéaire » la croissance de *L. acidophilus* dans les conditions décrites. Cette notion est confirmée par d'autres techniques expérimentales où l'opacité d'une même culture est suivie au cours de son évolution. Nous les décrirons ultérieurement en introduisant la notion de rythme de croissance et de ses corrélations avec la progression linéaire.

(*) Séance du 18 février 1963.
(1) Ce travail a bénéficié d'une aide de l'I. N. H.
(2) *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 300.